

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

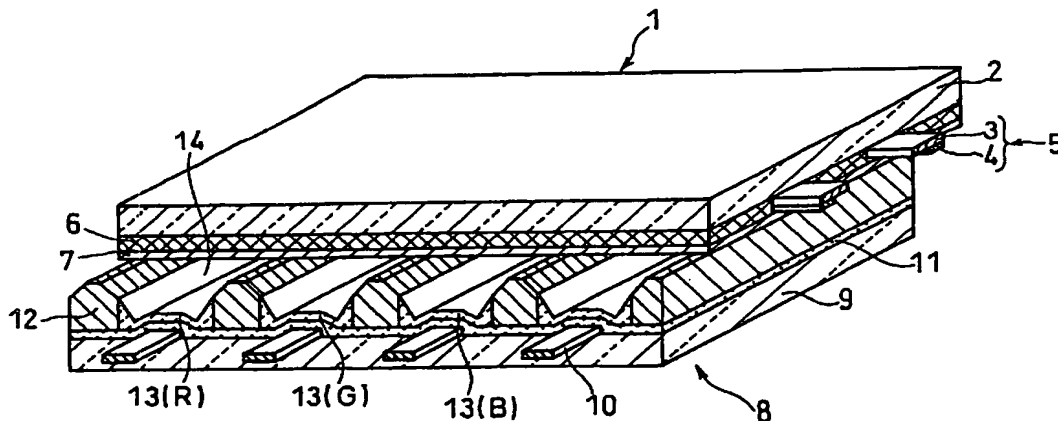
(10) 国際公開番号
WO 03/087001 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C03C 3/068 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04043
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 28 日 (28.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 真也 (HASEGAWA, Shinya) [JP/JP]; 〒567-0885 大阪府 茨木市 東中条町 1-5-5 0 1 Osaka (JP). 大西宏 (ONISHI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒573-1125 大阪府 枚方市 養父元町 4 0-1 1 Osaka (JP). 金井 美紀江 (KANAI, Mikie) [JP/JP]; 〒570-0082 大阪府 守口市 豊秀町二丁目 2-1 0-4 0 4 Osaka (JP). 紙本 徹也 (KAMIMOTO, Tetsuya) [JP/JP]; 〒573-0164 大阪府 枚方市 長尾谷町 3-2 3-1 0 Osaka (JP).
- (30) 優先権データ:
特願2002-96453 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP
特願2002-115831 2002 年 4 月 18 日 (18.04.2002) JP
特願 2002-358616
2002 年 12 月 10 日 (10.12.2002) JP

[続葉有]

(54) Title: BISMUTH GLASS COMPOSITION, AND MAGNETIC HEAD AND PLASMA DISPLAY PANEL INCLUDING THE SAME AS SEALING MEMBER

(54) 発明の名称: ビスマス系ガラス組成物、ならびにそれを封着部材として用いた磁気ヘッドおよびプラズマディスプレイパネル



(57) Abstract: A bismuth glass composition comprising 0.5 to 14 wt.% of SiO₂, 3 to 15 wt.% of B₂O₃, 4 to 22 wt.% of ZnO, 55 to 90 wt.% of Bi₂O₃ and 4 wt.% or less of Al₂O₃, and further comprising 5 wt.% or less of an oxide of Group A, 12 wt.% or less of an oxide of Group B and 0.1 to 10 wt.% of an oxide of Group C, wherein the oxide of Group A is at least one member selected from the group consisting of Li₂O, Na₂O and K₂O; the oxide of Group B is at least one member selected from the group consisting of MgO, CaO, SrO and BaO; and the oxide of Group C is at least one member selected from the group consisting of Sc₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, CeO₂, Pr₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Tb₂O₃, Dy₂O₃, Ho₂O₃, Er₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃ and Lu₂O₃.

(57) 要約: SiO₂を0.5~14重量%、B₂O₃を3~15重量%、ZnOを4~22重量%、Bi₂O₃を55~90重量%、およびAl₂O₃を4重量%以下含み、さらに、A群酸化物を5重量%以下、B群酸化物を12重量%以下、およびC群酸化物を0.1~10重量%含み、A群酸化物が、Li₂O、Na₂OおよびK₂Oよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、B群酸化物が、MgO、CaO、SrOおよびBaOよりなる群から選ば

[続葉有]

WO 03/087001 A1



(74) 代理人: 石井 和郎, 外(ISHII, Kazuo et al.); 〒541-0041
大阪府 大阪市 中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本
ビル Osaka (JP).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

れる少なくとも1種であり、C群酸化物が、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ば
れる少なくとも1種であるビスマス系ガラス組成物。

明 細 書

ビスマス系ガラス組成物、ならびにそれを封着部材として用いた磁気ヘッドおよびプラズマディスプレイパネル

技術分野

本発明は、主としてセラミックス、ガラスおよび金属などの接着、封着、被覆などに使用される低軟化点のビスマス系ガラス組成物に関する。本発明のビスマス系ガラス組成物は、磁気ヘッドを構成する一对の磁気コア半体の接合、あるいはプラズマディスプレイパネルを構成する前面板と背面板との接合などに好適である。

背景技術

電子機器を構成する材料には、例えば、セラミックス、ガラス、金属などがあり、それらを接着、封着または被覆する材料として、種々のガラス組成物が使用されている。ガラス組成物には、バルク状、粉末状、繊維状、薄膜状などの種々の形態がある。ガラス組成物単独からなる材料もあればガラス組成物と他の材料とを組み合わせた複合材料もある。また、用途に応じて種々の機能をもたせるために、ガラス組成物を他の材料や適当なフィラーなどと共に、ビヒクルに分散させてペーストとして用いることもできる。こうして得られたペーストは、磁気ヘッド、CRT、液晶ディスプレイパネル、プラズマディスプレイパネルなどの封着部材として用いることができる。

以下、ガラス組成物からなる封着部材を用いた具体的な例として、磁気ヘッドとプラズマディスプレイパネルを取りあげて説明する。

まず、従来の磁気ヘッドについて説明する。

磁気ヘッドは、磁気記録媒体に対し磁気情報の記録・再生を行うものである。磁気ヘッドは、少なくとも一方に巻線溝を設けた一对の磁気コア半体と、非磁性体の磁気ギャップ材からなる。一对の磁気コア半体は、磁気ギャップ材を介して、互いに突き合わせられ、封着部材を用いて接合されている。このような封着部材には、ガラス組成物が用いられている。ガラス組成物は、磁気ヘッドの特性をも左右する重要な構成材料である。

磁気コア半体の材料としては、磁気特性、耐磨耗性、機械加工性などに優れている点から、一般的にフェライトが広く用いられている。フェライトを用いて作製された磁気ヘッドは、フェライトヘッドとも呼ばれる。

近年では、磁気記録再生装置の小型、高容量化に伴い、高保磁力を有する磁気記録媒体が用いられるようになってきている。このような媒体に信号を書き込みできる高い能力をもつ高密度磁気記録用の磁気ヘッドとして、フェライトヘッドをさらに発展させたものの開発が進められている。

例えば、磁気コア半体の磁気ギャップ対向面に高飽和磁束密度の金属磁性膜を被着し、磁気ギャップ材を介して、磁気ギャップ対向面を突き合わせ、封着部材で接合した磁気ヘッドは、M I G（メタルインギャップ）ヘッドと呼ばれる。金属磁性膜には、例えば、F e - T a - N、F e - N b - N、F e - N b - S i - B - N、F e - T a - C、C o - T a - Z r - N bあるいはC o - N b - Z r - Nなどの磁性金属材料の薄膜が用いられている。

また、金属磁性膜を一对の非磁性基板により挟み込んだ構造を有する磁気コア半体同士を、それぞれの金属磁性膜の端面を突き合わせるように配置し、磁気ギャップ材を介して封着部材で接合した磁気ヘッドもある。

る。このような磁気ヘッドは積層型ヘッドと呼ばれる。

磁気ヘッドを作製する工程において、封着部材は適当な熱処理によりガラス組成物を軟化、流動させ、冷却、固化することによって使用される。そこで、磁気ヘッドを構成する磁性体などが熱によって劣化しないように、できるだけ低温で利用できるガラス組成物が求められている。これに対応したガラス組成物として、いわゆる低軟化点ガラスがある。

一方、ガラス組成物は、一般に、軟化点が低いほど熱膨張係数が大きくなるという傾向がある。しかし、冷却後の歪みによる破壊やクラックなどの発生を避けるために、封着部材の熱膨張係数が大きくならないように抑制する必要がある。また、最適な磁気記録特性を出現させるためには、封着部材との熱膨張率の差によって生じる磁性体の歪みを制御する必要がある。そこで、各種の磁気ヘッドの仕様に応じた熱膨張係数を有する封着部材が求められている。

磁気ヘッド用の封着部材は、それぞれの用途に応じて適切な温度特性と熱膨張係数を有することが求められている。フェライトヘッド、MIGヘッドおよび積層型ヘッドなどの磁気ヘッドに使用される封着部材には、作業点が $450 \sim 650^{\circ}\text{C}$ であり、熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることが求められている。例えば、MIGヘッド用の封着部材の場合は、作業点が 500°C 程度であり、かつ熱膨張係数が $75 \times 10^{-7} \sim 100 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。

ここで作業点とは、ガラス組成物の粘度が $10^3 \text{Pa} \cdot \text{s}$ になる温度である。一方、軟化点は、JIS試験方法R3103-1に準拠して測定で求められる温度であって、ガラス組成物の粘度が $10^{6.6} \text{Pa} \cdot \text{s}$ となる温度とされている。ガラス組成物の粘性挙動が特殊な場合を除き、ガラス組成物の軟化点が低いと、その作業点も低い傾向にある。

次に、一般的なプラズマディスプレイパネル（以下、PDPともい

う。)について説明する。

図 1 は、一般的な PDP の主要構成を示す部分的な断面斜視図の一例である。

図 1 において、PDP は、前面板 1 と背面板 8 とを張り合わせる事により構成される。

前面板 1 は、前面ガラス基板 2 と、その片面に形成した透明導電膜 3 およびバス電極 4 からなる表示電極 5 と、表示電極 5 を覆う、誘電体ガラスからなる誘電体層 6 と、酸化マグネシウムからなる誘電体保護層 7 とを備えている。

また、背面板 8 は、背面ガラス基板 9 と、その片面に形成したアドレス電極 10 と、アドレス電極 10 を覆う誘電体層 11 と、誘電体層 11 の上面に等間隔に設けられた放電空間 14 を形成する隔壁 12 と、放電空間 14 の内側にカラー表示のために形成された蛍光体層とを備えて構成されている。蛍光体層は、順番に配置された赤色蛍光体層 13 (R)、緑色蛍光体層 13 (G) および青色蛍光体層 13 (B) からなり、例えば、波長 147 nm の短波長の紫外線により励起されて発光する。

前面板 1 および背面板 8 は、表示電極 5 とアドレス電極 10 の各々の長手方向が互いに直交するように配置し、ガラス組成物からなる封着部材を用いて接合される。図 2 に、表示電極とアドレス電極の配置、並びに封着部を説明するための図を示す。

図 2 において、前面板 1 と背面板 8 を重ね合わせたとき、重なり合った領域の周縁部が封着部 15 となる。封着部 15 に封着部材からなるペーストを塗布し、前面板 1 と背面板 8 とを貼り合わせ、その内部を密封する。そして、表示電極 5 とアドレス電極 10 はそれぞれ外部の駆動回路 (図示せず) と接続される。

図 3 は、図 1 の PDP のアドレス電極に沿った封着部付近の断面図の

一例である。

前面板 1 と背面板 8 の少なくとも一方には、PDP 内を排気し、放電ガスを導入するための通気孔 17 が設けられている。通気孔 17 と連通するガラス管 18 の末端は、封着部材 16 により、通気孔 17 の開口縁部と固着する。そして、所定の温度にまで加熱しながら PDP 内部を排気し、排気終了後に所定の圧力になるように放電ガスを封入する。最後に、ガラス管 18 の根元部分を加熱して溶封する。

このようにして作製した PDP を、必要に応じて、所定の時間放電させ、発光特性および放電特性を安定化させる処理を行う。

PDP の製造方法において、封着部材 16 を用いた封着工程では、他の部材に支障をきたさないように、低温で熱処理を行う必要がある。つまり、PDP には、ガラス基板をはじめ、電極、誘電体層および隔壁中にガラス材料が含まれているため、これらのガラス材料が封着工程の加熱により軟化、変形したりすることを避けなくてはならない。また、誘電体保護層 7 や各蛍光体層 13 (R)、13 (G)、13 (B) の劣化を防止する必要もある。一般に、封着工程は、500℃以下の処理温度で行うことが望ましい。

このように、磁気ヘッドあるいは PDP の封着工程に使用される封着部材には、低温で使用されることが望まれていることから、ガラス組成物として低軟化点ガラスが使用されている。

例えば、磁気ヘッド用封着部材に使用される低軟化点ガラスには、 SiO_2 - B_2O_3 - PbO 系（特開平 8-180310 号公報）および B_2O_3 - PbO - ZnO 系などの鉛ガラスがある。また、PDP 用の封着ガラスにおいても、 PbO を主成分とする鉛ガラスが使用されている。つまり、低軟化点を実現するためには鉛を含有することが必要不可欠となっている。

しかしながら、低融点ガラスの成分として多用される鉛は、人間に対する毒性や環境に対する有害性が指摘されている。さらに、磁気ヘッド、あるいはPDP製造時の作業環境の問題や、製品の廃棄処分時の環境への影響が問題視され、このため、鉛を含まないガラス組成物を用いた封着部材が求められている。

鉛を含まない低融点ガラスとして、リン酸塩ガラスなどが開発されてきているが、実使用上、特に耐水性において十分な信頼性のあるものではない。さらに、耐水性の低いガラス組成物からなる封着部材は、例えば、PDPの製造工程において雰囲気中の水分を吸収しやすいため、水分がPDP内に残留して、表示性能に悪影響を及ぼす恐れがある。これを防ぐため、封着部材に含まれるガラス組成物は、耐水性に優れたものであることが求められている。

また、鉛を含まないビスマス系の低融点ガラスからなるガラス組成物も検討されている（特開平10-139478号公報）。

発明の開示

そこで本発明は、鉛を含まず、低い作業点ならびに適切な熱膨張係数および機械的強度を有し、耐水性に優れた信頼性の高いビスマス系ガラス組成物を提供する。また、環境への負荷の少ないビスマス系ガラス組成物からなる封着部材を用いた磁気ヘッドおよびPDPを提供することを目的とする。

すなわち、本発明はビスマス系ガラス組成物であって、 SiO_2 を0.5～14重量%、 B_2O_3 を3～15重量%、 ZnO を4～22重量%、 Bi_2O_3 を55～90重量%、および Al_2O_3 を4重量%以下含み、さらに、A群酸化物を5重量%以下、B群酸化物を12重量%以下、およびC群酸化物を0.1～10重量%含み、A群酸化物が、 Li_2O 、 Na_2O およ

び K_2O よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、B群酸化物が、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、C群酸化物が、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種であるビスマス系ガラス組成物を提供する。

前記ガラス組成物は、 SiO_2 を0.5～12重量%、 B_2O_3 を3～9重量%、 ZnO を4～19重量%、 Bi_2O_3 を55～85重量%、および Al_2O_3 を0.1～4重量%含むことが好ましい。

前記ガラス組成物において、A群酸化物の含有量は4重量%以下であることが好ましい。さらに、A群酸化物は、2重量%以下の Li_2O 、3重量%以下の Na_2O および4重量%以下の K_2O からなることが好ましい。

前記ガラス組成物において、B群酸化物の含有量は10重量%以下であることが好ましい。さらに、B群酸化物は、5重量%以下の MgO 、6重量%以下の CaO 、8重量%以下の SrO および10重量%以下の BaO からなることが好ましい。

前記ガラス組成物において、C群酸化物の含有量は、0.1～5重量%であることが好ましい。

ZnO の B_2O_3 に対する重量比は0.8～2.8であることが好ましく、特に、PDP用封着部材として用いる場合は、重量比が1.1～2.5であることが好ましい。

Al_2O_3 の SiO_2 に対する重量比は0.5以下であることが好ましい。

このようなガラス組成物を磁気ヘッド用封着部材に用いる場合には、前記ガラス組成物に、 SiO_2 を1.7～12重量%、 B_2O_3 を3～9重量%、 ZnO を9.5～19重量%、 Bi_2O_3 を62～80重量%、および Al_2O_3 を0.1～4重量%含ませることが好ましい。

本発明は、また、少なくとも一方に巻線溝を設けた一对の磁気コア半体、前記一对の磁気コア半体のギャップ対向面間に介在する磁気ギャップ材および前記一对の磁気コア半体を接合する前記磁気ヘッド用封着部材からなる磁気ヘッドに関する。少なくとも一方の前記磁気ギャップ対向面には、金属磁性膜を設けることができる。あるいは、前記一对の磁気コア半体は、それぞれが一对の非磁性基板および前記非磁性基板により挟持される金属磁性膜から構成される。

本発明は、また、これらの磁気ヘッドを備えた、磁気情報記録媒体に対して記録・再生を行う磁気記録再生装置に関する。

一方、上記のようなガラス組成物をPDP用封着部材に用いる場合には、前記ガラス組成物に、 SiO_2 を1.1～4.5重量%、 B_2O_3 を4～9重量%、 ZnO を9.5～18重量%、および Bi_2O_3 を72～85重量%含ませることが好ましい。また、PDP用封着部材に使用するガラス組成物には、 Al_2O_3 を0.1～2重量%含ませることが好ましい。また、PDP用封着部材に用いるガラス組成物には、B群酸化物を8重量%以下含ませることが好ましく、特に、B群酸化物が2重量%以下の MgO 、0.1～4.5重量%の CaO 、0.1～4.5重量%の SrO および4重量%以下の BaO からなることが好ましい。

PDP用封着部材には、さらに、前記ビスマス系ガラス組成物に対し、低膨張セラミックスフィラーを重量比で0.01～4含ませることが好ましい。前記低膨張セラミックスフィラーとしては、コーディエライト、ウィレマイト、フォルステライト、アノーサイト、ジルコン、ムライト、 β -ユークリプタイト、 β -スポジュメン、クリストバライト、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび石英ガラスよりなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

本発明は、また、対向する前面板および背面板、前記前面板と背面板との間に配設されている表示電極およびアドレス電極、前記アドレス電極を隔離する隔壁、前記表示電極およびアドレス電極それぞれの表面を被覆する誘電体層、ならびに前記前面板および背面板それぞれの周縁部間を接合する前記PDP用封着部材からなるPDPに関する。また、本発明は、前記前面板または背面板には通気孔が設けられており、前記通気孔と連通するガラス管および前記通気孔の開口縁部と前記ガラス管の末端とを接合するさらなる前記PDP用封着部材を有するPDPに関する。

なお、本発明においては、ガラス組成物における各元素の含有量を所定の酸化物の割合で表示するが、組成物中において、各元素がそのような酸化物として存在している必要はない。本発明において表示される酸化物の含有量は、ガラス組成物中に含まれる元素が全て表示した酸化物を形成していると仮定したときの値である。

図面の簡単な説明

図1は、一般的なPDPの主要構成を示す部分的な断面斜視図の一例である。

図2は、PDPの表示電極とアドレス電極の配置、並びに封着部を説明するための図である。

図3は、図1のPDPのアドレス電極に沿った封着部付近の断面図の一例である。

図4は、本発明の一実施の形態にかかるフェライトヘッドの一例の概略斜視図である。

図5は、本発明の一実施の形態にかかるMIGヘッドの一例の概略斜視図である。

図 6 は、本発明の一実施の形態にかかる積層型ヘッドの一例の概略斜視図である。

図 7 は、図 6 の積層型ヘッドの磁気記録媒体に対する摺動面の一例を示す図である。

図 8 は、本発明の一実施の形態にかかる磁気記録再生装置の回転ドラム装置の一例の斜視図である。

図 9 は、図 8 の回転ドラム装置を備えた磁気記録再生装置の内部機構の一例の概略図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のピスマス系ガラス組成物は、 SiO_2 を 0.5～14 重量%、 B_2O_3 を 3～15 重量%、 ZnO を 4～22 重量%、 Bi_2O_3 を 55～90 重量%、および Al_2O_3 を 4 重量%以下含む。 Al_2O_3 の含有量は 0%でもよい。

前記ガラス組成物において、 SiO_2 の含有量が 0.5 重量%未満になると、安定したガラス組成物が得られなくなり、14 重量%を超えると作業点が高くなる。 SiO_2 の含有量は、好ましくは 0.5～12 重量%である。また、 B_2O_3 の含有量が 3 重量%未満になると、熱膨張係数が大きくなり、15 重量%を超えると、安定したガラス組成物が得られなくなる。 B_2O_3 の含有量は、好ましくは 3～9 重量%である。また、 ZnO の含有量が 4 重量%未満になると、耐水性が低下し、22 重量%を超えると、安定したガラス組成物が得られなくなる。 ZnO の含有量は、好ましくは 4～19 重量%である。また Bi_2O_3 の含有量が 55 重量%未満になると、作業点が高くなり、90 重量%を超えると、安定したガラス組成物が得られなくなる。 Bi_2O_3 の含有量は、好ましくは 55～85 重量%である。また、 Al_2O_3 の含有量が 4 重量%を超えると、作業点が高

くなる。 Al_2O_3 の含有量は、好ましくは0.1～4重量%である。

前記ガラス組成物は、また、A群酸化物を5重量%以下、B群酸化物を12重量%以下、およびC群酸化物を0.1～10重量%含む。A群酸化物の含有量は0%でもよい。また、B群酸化物の含有量は0%でもよい。ここで、A群酸化物は、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、B群酸化物は、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、C群酸化物は、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種である。

C群酸化物のうちでは、特に、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Er_2O_3 、などを用いることが好ましい。なお、C群酸化物の含有量は、0.1～5重量%であることが好ましい。

前記ガラス組成物は、鉛を含まないため、作業環境における鉛汚染や、製造工程で排出される廃棄物中の鉛含有量を低減することができる。

Al_2O_3 は、耐水性を向上させる働きがあり、かつ、ガラス組成物の作製時にガラス組成物を安定化させ、ガラス組成物を作製後の熱処理においてもガラス中に結晶が析出するのを抑制することができる。A群酸化物は、ガラス組成物の軟化点を低下させて、ガラス組成物の作業点を低下させることができる。B群酸化物は、ガラス組成物を安定化させることができる。C群酸化物は、ガラス組成物の機械的強度を向上させることができる。

本発明のガラス組成物においては、A群酸化物の含有量が4重量%以下であることが好ましく、特に、A群酸化物が2重量%以下の Li_2O 、3重量%以下の Na_2O および4重量%以下の K_2O からなることが好まし

い。この場合、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O よりなる群から選ばれる少なくとも1種もしくは2種の含有量は0%であってもよい。これらのうちから、特に、ガラス組成物を安定に維持させたい場合は、 Na_2O を用いることが好ましい。なお、 Li_2O の含有量が2重量%を超え、 Na_2O の含有量が3重量%を超え、あるいは K_2O の含有量が4重量%を超えるとガラス組成物の気密性が維持できなくなる傾向がある。

本発明のガラス組成物においては、B群酸化物の含有量が10重量%以下であることが好ましく、特に、B群酸化物が5重量%以下の MgO 、6重量%以下の CaO 、8重量%以下の SrO および10重量%以下の BaO からなることが好ましい。この場合、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO から選ばれる1種、2種もしくは3種の含有量は0%であってもよい。これらのうちから、特に、ガラス組成物を安定化させたい場合は、 CaO または SrO を用いることが好ましい。なお、 MgO の含有量が5重量%を超え、 CaO の含有量が6重量%を超え、 SrO の含有量が8重量%を超え、あるいは BaO の含有量が10重量%を超えるとガラス組成物の気密性が維持できなくなる傾向がある。

前記ガラス組成物の一形態である SiO_2 を1.7~12重量%、 B_2O_3 を3~9重量%、 ZnO を9.5~19重量%、 Bi_2O_3 を62~80重量%、および Al_2O_3 を0.1~4重量%含むガラス組成物は、磁気ヘッド用封着部材に適している。

また、前記ガラス組成物の別の形態である SiO_2 を1.1~4.5重量%、 B_2O_3 を4~9重量%、 ZnO を9.5~18重量%、および Bi_2O_3 を72~85重量%含むガラス組成物は、PDP用封着部材に適している。また、PDP用封着部材に用いるガラス組成物は、 Al_2O_3 を0.1~2重量%含むことが好ましい。また、B群酸化物の含有量は、8重量%以下であることが好ましく、特に、B群酸化物は2重量%以下

の MgO 、 $0.1 \sim 4.5$ 重量%の CaO 、 $0.1 \sim 4.5$ 重量%の SrO および 4 重量%以下の BaO からなることが好ましい。この場合、 MgO および BaO から選ばれる 1 種もしくは 2 種の含有量は、 0% であってもよい。なお、 MgO の含有量が 2 重量%を超えると、ガラス組成物の気密性が維持できなくなる傾向がある。 CaO の含有量が 4.5 重量%を超え、 SrO の含有量が 4.5 重量%を超えると、耐水性が低下する傾向がある。また、 BaO の含有量が 4 重量%を超えると、ガラス組成物の気密性が維持できなくなる傾向がある。

本発明のガラス組成物においては、 ZnO の B_2O_3 に対する重量比は $0.8 \sim 2.8$ であることが好ましく、特に、PDP用封着部材として用いる場合は、前記重量比が $1.1 \sim 2.5$ であることが好ましい。

ZnO の B_2O_3 に対する重量比が小さくなると、ガラス組成物の気密性が維持できなくなり、大きくなる場合もガラス組成物の気密性が維持できなくなる傾向がある。

また、本発明のガラス組成物においては、 Al_2O_3 の SiO_2 に対する重量比は 0.5 以下であることが好ましい。 Al_2O_3 の SiO_2 に対する重量比が大きくなると、ガラス組成物の気密性が維持できなくなる傾向がある。

このような条件を満たすことにより、ガラス組成物の作製時にガラス組成物を安定化させることができ、また、ガラス組成物を作製後の熱処理においてもガラス中に結晶が析出するのを抑制することができる。

本発明のガラス組成物は、セラミックス、ガラスおよび金属などの接着、封着、被覆などの用途に用いることができる。また、種々の機能を有するペースト材料として使用することもできる。例えば、電子機器用の各種部品をはじめ、あらゆる用途において従来使用されていたガラス材料に代えて本発明のガラス組成物を使用することができる。具体的に

は、各種LCR部品、半導体パッケージ、その他の電子部品、CRT、液晶ディスプレイパネル、プラズマディスプレイパネルなどの表示デバイスに使用することができる。さらに照明用の管球製品、ホーロー製品および陶磁器製品などにおいても使用することができる。

以下、本発明のビスマス系ガラス組成物からなる封着部材を用いる磁気ヘッド、磁気記録再生装置およびPDPについて、図面を参照しながら説明する。

(1) 磁気ヘッド

図4に本発明の一実施形態にかかるフェライトヘッドの一例の概略斜視図を示す。フェライトヘッド20は、少なくとも一方に巻線溝21を設けた、フェライトからなる一対の磁気コア半体22、23と、磁気コア半体22、23を接合する封着部材25、26と、磁気コア半体22、23の磁気ギャップ対向面間に介在する磁気ギャップ材24とからなる。一対の磁気コア半体22、23のギャップ対向面は、磁気ギャップ材24を介して互いに突き合わされており、この突き合わせ面に磁気ギャップが形成される。封着部材25、26は磁気コア半体22、23を接合するとともに一体化している。

また、本発明の別の実施形態にかかる磁気ヘッドとして、図5にMIGヘッドの一例の概略斜視図を示す。MIGヘッド30は、少なくとも一方に巻線溝31を設けた、フェライトからなる一対の磁気コア半体32、33と、磁気コア半体32、33の磁気ギャップ対向面上に形成された金属磁性膜37、38と、磁気コア半体32、33を接合する封着部材35、36と、金属磁性膜37、38間に介在する磁気ギャップ材34とからなる。一対の磁気コア半体32、33のギャップ対向面は、磁気ギャップ材34を介して互いに突き合わされており、この突き合わせ面に磁気ギャップが形成される。封着部材35、36は磁気コア半体

32、33を接合するとともに一体化している。

本発明のさらに別の実施形態にかかる磁気ヘッドとして、図6に積層型ヘッドの一例の概略斜視図を示す。積層型ヘッド40は、少なくとも一方に巻線溝41を設けた、一对の多層膜磁気コア半体42、43と、多層膜磁気コア半体42、43を接合する封着部材45～47と、多層膜磁気コア半体42、43の磁気ギャップ対向面間に介在する磁気ギャップ材44とからなる。図7に積層型ヘッド40の磁気記録媒体に対する摺動面を示す。多層膜磁気コア半体42、43は、膜厚方向に沿って、交互に積層された金属磁性膜53と絶縁膜54、ならびにこれらを挟持する一对の非磁性基板51、52からなる。

上述した各磁気ヘッドに用いられる封着部材は、ビスマス系ガラス組成物からなり、丸棒や角棒に成形して使用する。磁気ヘッドの封着工程は、まず、一对の磁気コア半体に巻線溝や封着部材を埋設する空隙溝などの加工を施し、さらに磁気ギャップ対向面上に磁気ギャップ材などを成膜した後、これらを突き合わせ、空隙溝に封着部材を配置する。次に、適当な熱処理によりこの封着部材を軟化・流動させ、冷却、固化することによって一对のコア半体を接合する。こうして得られた磁気コアブロックを、所定の寸法に切断、研磨して磁気ヘッドチップを作製し、ベース接着・巻線などの処理を行うことによって、磁気ヘッドを完成させることができる。

封着工程での熱処理温度は、それぞれの磁気ヘッドに使用する構成材料の耐熱温度を超えないようにする必要がある。フェライトヘッドでは600～700℃、MIGヘッドでは500～600℃、積層型ヘッドでは450～500℃で熱処理を行うことが望ましい。

ここで、上述した封着工程において、磁気ヘッドを構成する磁性体などが熱によって劣化しないように、できるだけ低温で利用できるガラス

組成物が求められている。そのため、一般の磁気ヘッドに用いられる封着部材は、作業点が $450 \sim 650^{\circ}\text{C}$ であり、熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。

なお、上述したフェライトヘッド20、MIGヘッド30、積層型ヘッド40を構成する、磁気コア、金属磁性膜、磁気ギャップ材、絶縁膜、非磁性基板などには、一般に従来から用いられてきた材料を限定なく用いることができる。

本発明における磁気ヘッド用封着部材は、上述した磁気ヘッド以外の構造を有する磁気ヘッドにも使用することができる。

(2) 磁気記録再生装置

次に本発明の磁気記録再生装置の一実施形態について説明する。図8は磁気記録再生装置の回転ドラム装置の一例の斜視図である。図9は、図8の回転ドラム装置を備えた磁気記録再生装置の一例の内部機構の概略図である。

図8に示した回転ドラム装置61は、下ドラム62および上回転ドラム63からなり、その外周面に磁気ヘッド64が備えられている。図示しない磁気テープは、リード65に沿って上回転ドラム63の回転軸に対して傾斜して走行している。磁気ヘッド64は、磁気テープの走行方向に対して傾斜して摺動する。また、上回転ドラム63と磁気テープとが密着しながら安定して摺動走行するように、上回転ドラム63の外周面には複数の溝66が設けられている。磁気テープと上回転ドラム63との間に巻き込まれた空気はこの溝66から排出される。

磁気記録再生装置100は図9に示すように、回転ドラム装置61、供給リール101、巻き取りリール102、回転ポスト103、104、105、106、107、108、傾斜ポスト109、110、キャプスタン111、ピンチローラ112、テンションアーム113を備えて

いる。回転ドラム装置 6 1 の外周面には、記録再生用の磁気ヘッド 6 4 が配置されている。

供給リール 1 0 1 に巻かれた磁気テープ 1 1 4 はピンチローラ 1 1 2 とキャプスタン 1 1 1 との間を通して巻き取りリール 1 0 2 に巻き取られていく。この回転ドラム装置 6 1 は、上回転ドラム方式であって磁気ヘッド 6 4 は回転ドラム外周面から $20\ \mu\text{m}$ 程度突き出すように 2 個取り付けられている。

なお、本実施の形態では、上回転ドラム方式を例に挙げたが、上ドラム、中ドラムおよび下ドラムの 3 個のドラムを用いる中回転ドラム方式の磁気記録再生装置にも本発明を適用することができる。また、記録再生用の磁気ヘッドのみならず、記録用と再生用の磁気ヘッドにも本発明を適用することができる。記録再生装置において、磁気ヘッドの個数は限定されない。また、ここでは磁気テープを記録媒体とする場合について説明したが、ディスク状の記録媒体へ記録再生を行う磁気ヘッドおよびそれを備えた磁気記録再生装置への本発明の適用も可能である。

(3) PDP

以下、本発明のピスマス系ガラス組成物を封着部材として用いる PDP について、図面を参照しながら説明する。なお、ここで説明する PDP は、封着部材のガラス組成物の組成が異なることを除き、従来の技術で説明した図 1 ～ 3 と同様の構成を有している。

まず、PDP を構成する前面板 1 の作製方法の一例について、図 1 を参照して説明する。

まず、高歪点ガラスからなる前面ガラス基板 2 上に、透明導電膜形成用のペーストをスクリーン印刷法により塗布する。その上部に、導電性を補うためのバス電極形成用のペーストをスクリーン印刷法で塗布する。これらを焼成することによって表示電極 5 が形成される。透明導電膜 3

は、例えばITO (Indium Tin Oxide) などからなり、バス電極4は、例えばAg膜またはCr/Cu/Crの3層構造膜からなる。この透明導電膜3とバス電極4はスクリーン印刷法のほか、フォトリソグラフィ法を用いて形成することもできる。

表示電極5の上部に誘電体用ガラスを含むペーストをスクリーン印刷法で塗布し、焼成することによって誘電体層6を形成する。この誘電体層6は、誘電体用ガラスと樹脂とを含むシートを表示電極5上に配置し、焼成することによって形成してもよい。前記のようなシートは、誘電体用ガラスを樹脂と溶剤とを混合し、混合物の塗膜を形成し、これから溶剤を揮散させることにより得ることができる。

誘電体層6の表面には、例えば酸化マグネシウムからなる誘電体保護層7を、蒸着法、CVD法などにより形成する。このようにして前面板1を作製することができる。

次に、PDPを構成する背面板8の作製方法について、図1を参照して説明する。

まず、高歪点ガラスからなる背面ガラス基板9上に電極（例えば、Ag、またはCr/Cu/Cr）用のペーストをスクリーン印刷法などにより一定間隔でストライプ状に塗布し、焼成することによってアドレス電極10が形成される。

そして、アドレス電極10の上部を覆うように誘電体層11が形成される。誘電体層11は、誘電体用ガラスを含むペーストをアドレス電極10上にスクリーン印刷法で塗布し、焼成することによって形成される。

アドレス電極10上には、放電空間14の仕切りとなる隔壁12がストライプ状に配置される。この隔壁12は、例えばガラス材料を含むペーストを繰り返しスクリーン印刷法で塗布し、焼成することによって形成することができる。また、アドレス電極10、誘電体層11、隔壁

12は、フォトエッチング法などの方法により形成することもできる。

このようにして作られた放電空間14の内側には、赤色(R)、緑色(G)、青色(B)の3色の蛍光体を含むペーストが、順番にスクリーン印刷法により塗布される。これらを焼成することによって赤色蛍光体層13(R)、緑色蛍光体層13(G)、青色蛍光体層13(B)が形成される。ここで使用する各色蛍光体の一例として、赤色蛍光体層13(R)には $Y_2O_3:Eu$ 、緑色蛍光体層13(G)には $Zn_2SiO_4:Mn$ 、青色蛍光体層13(B)には $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ などがある。

このようにして作製された前面板1と背面板8とを封着部材で貼り合わせる動作を図2および図3を用いて説明する。

封着部材16は、ピスマス系ガラス組成物の粉末からなり、これを、樹脂と溶剤と混練してペーストを調製する。樹脂としては、エチルセルロース、ニトロセルロース、アクリル樹脂などが用いられる。また、溶剤としては、ターピネオール、酢酸イソアミルなどが用いられる。ペーストに含まれる樹脂および溶剤の量は、ガラス組成物100重量部あたり、それぞれ0.01~30重量部および3~120重量部であることが好ましい。

このペーストを、図2に示す背面板8の封着部15にスクリーン印刷法またはインジェクション法により塗布する。続いて、ペーストに含まれる樹脂成分などを除去できる程度の温度(例えば350℃)で、全体を仮焼成する。そして、表示電極5とアドレス電極10とが直交するように前面板1と背面板8を重ね合わせ、封着部材16のさらなる焼成を行う。このようにして前面板1と背面板8との接合を行うことができる。

ここで、封着部材16は、少なくとも前面板1または背面板8のいずれか一方に塗布すればよく、また、封着方法は上述に限られるものでは

ない。

次に、放電空間 1 4 にガスを封入する動作について図 3 を用いて説明する。

まず、前面板 1 または背面板 8 に設けた通気孔 1 7 の開口縁部と、この通気孔 1 7 に連通するガラス管 1 8 の末端とを接合する。例えば、通気孔 1 7 の開口縁部と、ガラス管 1 8 の末端に、封着部材からなるペーストをインジェクション法により塗布し、これらを焼成することによって接合を行う。

次に、放電空間 1 4 を真空にするために、接合した前面板 1 および背面板 8 の全体を加熱しながらガラス管 1 8 を通して排気し、前面板と背面板との間に介在するガスを抜く。続いて、ガラス管 1 8 を通して放電空間 1 4 内が所定の圧力になるように放電ガスを封入する。そして、ガラス管 1 8 を加熱して根元部分を溶融・切断し、通気孔 1 7 を封止する。最後に、表示電極 5 およびアドレス電極 1 0 を、外部に備えた駆動回路（図示せず）に接続することにより、PDP を完成させることができる。

なお、通気孔 1 7 とガラス管 1 8 の接合は、前面板 1 と背面板 8 の接合を行うときに同時に行ってもよい。

ここで、上述した封着工程において、PDP を構成する各部材が熱によって劣化や変質などの悪影響を受けないようにする必要がある。そのために、一般の PDP においては、500℃以下の温度で封着を行うことが望ましい。

また、封着部材 1 6 による封着は、上述したようにピスマス系ガラス組成物からなる粉末と樹脂と溶剤とを混練したペーストを用いる方法に限るものではない。例えば、封着部材 1 6 を、棒状や棒状の所定の形状に成型し、これを封着箇所配置し、加熱、軟化させて、上述と同様の封着工程を行うことができる。

なお、本実施の形態では、交流型 P D P の構造を例に取り説明したが、本発明を適用できる P D P の放電方式はそれに限られるものではなく、交流型と直流型のいずれにも本発明を適用することができる。

以下、本発明の封着部材を実施例により詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

表 1 ～ 2 0 に示す組成を有するピスマス系ガラス組成物を作製した。

所定の原料を調合および混合した後、得られた混合物を白金るつぼに入れ、電気炉にて 9 0 0 ～ 1 3 0 0 ℃ で 1 時間熔融させた。次いで、得られた熔融ガラスをローラーで急冷することによってフレーク状のガラス組成物を作製した。得られたガラス組成物の組成、ガラスの安定性、作業点、熱膨張係数、強度および耐水性を表 1 ～ 2 0 に示した。

ここで、ガラスの安定性、作業点、熱膨張係数、強度および耐水性は次のようにして評価した。

[安定性]

ガラスの安定性は、ガラス組成物を作製後、それぞれの作業点で、3 0 分間、熱処理を行う過程で、ガラス状態から結晶が析出した（以下、失透ともいう）か、否かを判断した。ガラス組成物が、その作製時に失透せず、前記試験温度での熱処理においても、結晶が析出しなかったものを○、ガラス組成物を作製時に失透しなかったが、前記試験温度での熱処理において結晶が析出したものを△、ガラス組成物を作製時に失透し、ガラス組成物が得られなかったものを×で示した。ガラス組成物を磁気ヘッド用封着部材として使用する際には、流動性などの面でガラス組成物が非晶質であることが好ましい。ただし、クラックが発生したり、

強度が低下したりするなどの問題がなければ、封着後の封着部材に結晶が析出していてもよい。

[作業点]

ガラス組成物の作業点は、溶融したガラス組成物の粘度が 10^3 Pa・s となる温度として求めた。ガラス組成物を磁気ヘッド用封着部材として使用する際には、作業点が $450 \sim 650^\circ\text{C}$ であることが好ましい。この作業点付近の温度で封着部材を軟化、流動させて、磁気ヘッドを封着することが好ましいが、磁気ヘッドの製造方法に適合した粘度で封着部材を使用してもよい。

[熱膨張係数]

ガラス組成物を再溶融し、鋳型に流し込み、冷却することによって直径 4 mm、長さ 20 mm のガラスロッドを作製した。そのガラスロッドを $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温したときの線膨張率を測定した。そして、 $30 \sim 300^\circ\text{C}$ における平均熱膨張係数を算出した。磁気ヘッド用封着部材として使用する際には、平均熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

[機械的強度]

機械的強度は、三点曲げ法により測定した。ガラス組成物を再溶融し、適当な粘度の融液から線引きすることによって、直径 1 mm、長さ 30 mm のガラスロッドを作製した。そのガラスロッドの中央部を 20 mm の間隔をあけて水平に二点支持し、支持二点間の中央に上部からロードセルにより $1 \text{ mm}/\text{min}$ の速度で荷重を印加した。ガラスロッドが破断したときの荷重から機械的強度を算出した。

[耐水性]

耐水性は、ガラス組成物を再溶融して作製した一辺が 10 mm の立方体を試料とし、これを沸騰したイオン交換水中に 1 時間浸漬し、ガラス

組成物の単位表面積あたりの重量減少の値 (mg / cm^2) で示した。磁気ヘッド用封着部材として使用する際には、この値が $1.0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下であることが望ましい。

表 1 に、 SiO_2 の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 2～6 は実施例、No. 1 および 7 は比較例である。

表 1

		比較例	実施例					比較例
No.		1	2	3	4	5	6	7
組成 (wt%)	SiO_2	0.3	0.5	1.7	3.2	12.0	14.0	15.0
	B_2O_3	5.1	5.1	6.8	6.6	8.5	6.5	5.5
	ZnO	5.5	5.5	9.9	12.4	14.5	14.5	14.5
	Bi_2O_3	87.6	87.6	80.0	75.6	63.2	63.2	63.2
	Al_2O_3	0.1	—	0.4	1.0	0.1	0.1	0.1
	Na_2O	1.2	1.2	0.9	0.6	0.7	0.7	0.7
	La_2O_3	0.2	0.1	—	0.6	—	—	—
	CeO_2	—	—	—	—	1.0	1.0	1.0
	Er_2O_3	—	—	0.3	—	—	—	—
安定性		×	○	○	○	○	△	△
作業点 (°C)		—	455	500	535	630	650	660
熱膨張係数 ($\times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$)		—	130	110	98	78	81	80
機械的強度 (MPa)		—	116	121	128	139	144	151
耐水性 (mg / cm^2)		—	0.8	0.6	0.5	0.3	0.0	0.0

表 1 より明らかなように、 SiO_2 の含有量が 0.3 重量% では、ガラス組成物が、その作製時に失透して、安定なガラス組成物が得られなかった。 SiO_2 の含有量が 1.5 重量% では、作業点が 650°C を超えてしまった。以上より、 SiO_2 の含有量は、0.5～1.4 重量% であることが好ましい。

また、 SiO_2 の含有量が 0.5 重量% では、耐水性が $1 \text{ mg} / \text{cm}^2$ に

近く、 SiO_2 の含有量が14重量%では、ガラス組成物を作製後の熱処理において、ガラス中に結晶が析出しやすくなり、気密性の維持に問題が生じる場合がある。したがって、このガラス組成物を、特に磁気ヘッド用封着部材として用いる場合、 SiO_2 の含有量は1.7～12重量%にすることが好ましい。

表2に、本発明における B_2O_3 の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 9～12は実施例、No. 8および13は比較例である。

表 2

		比較例	実施例				比較例
No.		8	9	10	11	12	13
組成 (wt%)	SiO_2	2.5	2.0	4.3	10.0	5.8	5.8
	B_2O_3	2.5	3.0	7.5	9.0	15.0	16.4
	ZnO	7.0	8.0	12.8	20.3	13.4	13.4
	Bi_2O_3	82.5	82.5	72.4	57.9	63.1	63.1
	Al_2O_3	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—
	Na_2O	1.0	1.0	—	—	—	1.0
	K_2O	—	—	—	1.0	—	—
	CaO	1.0	1.0	—	0.5	—	—
	SrO	1.0	1.0	—	—	—	—
	Y_2O_3	—	—	—	—	0.2	—
	La_2O_3	1.0	—	1.0	0.3	0.5	—
	CeO_2	—	—	—	—	0.5	—
	Nd_2O_3	—	—	—	—	0.5	0.3
	Gd_2O_3	0.5	0.5	1.0	—	0.5	—
	Er_2O_3	—	—	—	—	0.5	—
安定性		○	○	○	○	△	×
作業点 (°C)		480	470	560	625	610	—
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)		133	129	89	80	70	—
機械的強度 (MPa)		124	120	127	131	122	—
耐水性 (mg/cm ²)		0.5	0.7	0.5	0.2	0.0	—

表 2 より明らかなように、 B_2O_3 の含有量が 2.5 重量%では、熱膨張係数が $133 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ であり、 $130 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ を超えてしまった。 B_2O_3 の含有量が 16.4 重量%では、ガラス組成物が、その作製時に失透して安定なガラス組成物が得られなかった。したがって、 B_2O_3 の含有量は、3～15 重量%であることが好ましい。

また、 B_2O_3 の含有量が 15.0 重量%では、ガラス組成物を作製後の熱処理において、ガラス中に結晶が析出しやすくなり、気密性の維持に問題が生じる場合がある。したがって、このガラス組成物を、特に磁気ヘッド用封着部材として用いる場合、 B_2O_3 の含有量は 3～9 重量%にすることが好ましい。

表 3 に、 ZnO の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 15～19 は実施例、No. 14 および 20 は比較例である。

表 3

		比較例	実施例					比較例
No.		14	15	16	17	18	19	20
組成 (wt%)	SiO ₂	5.1	5.0	6.0	7.6	3.5	9.0	8.0
	B ₂ O ₃	4.0	5.0	6.3	7.8	7.0	8.6	8.5
	ZnO	3.2	4.0	9.5	15.8	19.0	22.0	23.2
	Bi ₂ O ₃	82.5	80.9	73.0	62.3	69.5	57.9	56.5
	Al ₂ O ₃	1.4	1.5	1.3	1.0	0.4	1.0	1.8
	Na ₂ O	2.2	2.0	2.0	1.0	—	1.0	1.5
	K ₂ O	—	—	—	3.0	—	—	—
	MgO	—	0.5	—	—	—	—	—
	CaO	1.2	0.5	1.2	0.5	—	—	—
	Sc ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.5	—
	La ₂ O ₃	0.4	—	—	0.5	—	—	0.5
	CeO ₂	—	—	—	0.5	—	—	—
	Pr ₂ O ₃	—	0.1	—	—	—	—	—
	Nd ₂ O ₃	—	0.1	0.7	—	—	—	—
	Sm ₂ O ₃	—	0.1	—	—	—	—	—
	Eu ₂ O ₃	—	0.1	—	—	—	—	—
	Gd ₂ O ₃	—	0.1	—	—	—	—	—
	Tb ₂ O ₃	—	0.1	—	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₃	—	—	—	—	0.1	—	—
	Ho ₂ O ₃	—	—	—	—	0.1	—	—
	Er ₂ O ₃	—	—	—	—	0.1	—	—
	Tm ₂ O ₃	—	—	—	—	0.1	—	—
	Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	0.1	—	—
	Lu ₂ O ₃	—	—	—	—	0.1	—	—
安定性		○	○	○	○	○	△	×
作業点 (℃)		520	525	565	610	540	615	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		118	116	109	101	82	80	—
機械的強度 (MPa)		121	124	128	132	121	130	—
耐水性 (mg/cm ²)		1.5	0.5	0.3	0.2	0.2	0.1	—

表 3 より明らかなように、ZnO の含有量が 3.2 重量% では、耐水性が 1.5 mg/cm² であり、1.0 mg/cm² を超えてしまった。

ZnO の含有量が 23.2 重量% では、ガラス組成物が、その作製時に

失透して、安定なガラスが得られなかった。したがって、ZnOの含有量は、4～22重量%であることが好ましい。

このガラス組成物を特に磁気ヘッド用封着部材として用いる場合には、さらに耐水性を向上させ、かつ、ガラス組成物を作製後の熱処理において、ガラス中に結晶を析出させないようにするために、ZnOの含有量を9.5～19重量%にすることが好ましい。

表4に、Bi₂O₃の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 22～27は実施例、No. 21および28は比較例である。

表 4

		比較例	実施例						比較例
No.		21	22	23	24	25	26	27	28
組成 (wt%)	SiO ₂	12.0	11.2	7.0	1.7	2.0	2.1	0.6	0.5
	B ₂ O ₃	8.6	8.6	7.9	7.1	5.0	3.7	4.1	3.0
	ZnO	22.0	20.3	16.7	12.1	11.5	7.9	4.5	4.0
	Bi ₂ O ₃	52.5	55.0	62.0	71.0	80.0	85.0	90.0	92.0
	Al ₂ O ₃	1.0	1.0	0.9	0.8	0.5	0.8	—	0.1
	Li ₂ O	0.5	0.5	—	—	—	0.4	—	—
	Na ₂ O	1.5	1.5	1.4	0.3	—	—	0.5	0.2
	K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—
	MgO	—	—	—	—	—	—	—	—
	CaO	1.0	1.0	0.6	—	—	—	—	—
	Sc ₂ O ₃	—	—	—	1.0	—	—	—	—
	Y ₂ O ₃	—	—	—	1.0	—	—	—	—
	La ₂ O ₃	0.9	0.9	—	1.0	0.5	—	—	—
	CeO ₂	—	—	—	1.0	—	—	—	0.2
	Nd ₂ O ₃	—	—	—	1.0	—	—	—	—
	Gd ₂ O ₃	—	—	3.5	1.0	—	—	0.3	—
	Er ₂ O ₃	—	—	—	1.0	—	0.1	—	—
安定性		○	○	○	○	○	○	△	×
作業点 (℃)		660	640	585	525	485	465	450	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		80	85	92	101	117	110	130	—
強度 (MPa)		140	135	129	122	120	115	110	—
耐水性 (mg/cm ²)		0.0	0.2	0.2	0.3	0.3	0.5	0.8	—

表 4 より明らかなように、Bi₂O₃の含有量が 52.5 重量％では、作業点が 660℃であり、650℃を超えてしまった。Bi₂O₃の含有量が 92.0 重量％では、ガラス組成物が、その作製時に失透して、安定なガラスが得られなかった。したがって、Bi₂O₃の含有量は、55～90 重量％であることが好ましい。

このガラス組成物を、特に磁気ヘッド用封着部材として用いる場合には、さらに作業点を低下させ、かつ、ガラス組成物を作製後の熱処理に

において、ガラス中に結晶を析出させないようにするために、 Bi_2O_3 の含有量は62～80重量%にすることが好ましい。

表5に、 Al_2O_3 の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 29～32は実施例、No. 33は比較例である。

表 5

		実施例				比較例
No.		29	30	31	32	33
組成	SiO_2	2.0	12.0	4.7	9.0	10.0
(wt%)	B_2O_3	4.5	7.0	5.5	9.6	9.0
	ZnO	11.5	14.5	12.9	18.3	18.1
	Bi_2O_3	80.5	64.2	73.0	58.2	57.7
	Al_2O_3	—	0.1	2.0	4.0	5.0
	Na_2O	1.0	0.7	1.2	0.8	—
	Y_2O_3	—	—	0.7	—	—
	La_2O_3	0.5	0.5	—	—	—
	CeO_2	—	1.0	—	—	—
	Nd_2O_3	—	—	—	0.1	—
	Gd_2O_3	—	—	—	—	0.2
安定性		△	○	○	○	○
作業点 (°C)		470	635	545	650	660
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)		122	82	91	77	73
機械的強度 (MPa)		121	138	130	137	139
耐水性 (mg/cm^3)		0.6	0.0	0.2	0.0	0.0

Al_2O_3 は必ずしも必須の成分ではないが、ガラス組成物のガラス化を促進させ、耐水性を向上させる働きがある。表5より明らかなように、 Al_2O_3 の含有量が5重量%では、作業点が660℃であり、650℃を超えてしまった。したがって、 Al_2O_3 の含有量は、4重量%以下であることが好ましい。

また、 Al_2O_3 を含有しないガラス組成物の場合、ガラス組成物を作製

後の熱処理において、ガラス中に結晶が析出しやすくなり、気密性の維持に問題が生じる場合がある。したがって、このガラス組成物を、特に磁気ヘッド用封着部材として用いる場合、 Al_2O_3 の含有量は0.1～4重量%にすることが好ましい。また、作業点をさらに低下させるためには、 Al_2O_3 の含有量を0.1～2重量%にすることがより好ましい。

表6および7に、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 34～44は実施例、No. 45～48は比較例である。

表 6

		実施例							
No.		34	35	36	37	38	39	40	41
組成 (wt%)	SiO_2	1.2	1.2	1.2	4.0	4.0	4.0	1.2	1.2
	B_2O_3	6.7	6.7	6.7	9.0	9.0	9.0	6.7	6.7
	ZnO	7.8	7.8	7.8	13.6	13.6	13.6	7.8	7.8
	Bi_2O_3	80.3	80.3	79.3	67.4	67.4	67.4	80.3	79.3
	Al_2O_3	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5	0.5
	Li_2O	1.0	1.0	1.0	2.0	—	—	3.0	—
	Na_2O	1.0	2.0	1.0	1.0	3.0	—	—	4.0
	K_2O	1.0	—	2.0	1.0	1.0	4.0	—	—
	La_2O_3	0.5	0.5	0.5	—	—	—	0.5	0.5
	CeO_2	—	—	—	1.0	1.0	1.0	—	—
安定性		○	○	○	○	○	○	△	△
作業点 (°C)		475	475	470	585	585	580	470	465
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$)		125	124	127	109	108	112	125	127
機械的強度 (MPa)		121	120	122	128	127	126	118	119
耐水性 (mg/cm ²)		0.6	0.5	0.7	0.3	0.2	0.4	0.5	0.6

表 7

		実施例			比較例			
No.		42	43	44	45	46	47	48
組成 (wt%)	SiO ₂	1.2	3.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	B ₂ O ₃	6.7	9.0	9.0	6.5	6.5	6.5	6.5
	ZnO	7.8	13.6	13.6	7.5	7.5	7.5	7.5
	Bi ₂ O ₃	78.3	67.4	67.4	77.3	77.3	77.3	77.3
	Al ₂ O ₃	0.5	1.0	1.0	0.2	0.2	0.2	0.2
	Li ₂ O	—	2.0	—	2.0	7.0	—	—
	Na ₂ O	—	3.0	1.0	2.0	—	7.0	—
	K ₂ O	5.0	—	4.0	3.0	—	—	7.0
	La ₂ O ₃	0.5	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5
	CeO ₂	—	1.0	1.0	—	—	—	—
安定性		△	△	△	△	△	△	△
作業点 (°C)		455	570	565	450	450	450	440
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		130	111	114	134	135	137	140
機械的強度 (MPa)		119	126	124	113	114	111	114
耐水性 (mg/cm ²)		0.7	0.4	0.6	1.2	1.5	1.8	1.9

Li₂O、Na₂OおよびK₂Oは必ずしも必須の成分ではないが、これらのうち、少なくとも1種以上を含有させることにより、ガラス組成物の作業点を低下させることができる。

表6および7より明らかなように、Li₂O、Na₂OおよびK₂Oの合計が7重量%では、熱膨張係数が $130 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ を超え、耐水性を表す単位面積あたりの重量減少も 1.0 mg/cm^2 を超えてしまった。したがって、Li₂O、Na₂OおよびK₂Oの含有量の合計は、5重量%以下であることが好ましく、4重量%以下であることが、さらに好ましい。

また、Li₂Oの含有量が3重量%のとき、Na₂Oの含有量が4重量%のときおよびK₂Oの含有量が5重量%の場合、ガラス組成物を作製後の熱処理において、ガラス中に結晶が析出しやすくなった。したがって、Li₂Oの含有量を2重量%以下、Na₂Oの含有量を3重量%以下、K₂O

の含有量を4重量％以下にすることが好ましい。

表8および9に、MgO、CaO、SrOおよびBaOの含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 49～62が実施例、No. 63～67が比較例である。

表8

		実施例									
No.		49	50	51	52	53	54	55	56	57	58
組成 (wt%)	SiO ₂	2.9	2.6	2.6	2.6	2.6	4.0	2.6	2.6	2.6	2.6
	B ₂ O ₃	3.7	6.3	6.3	6.3	6.3	5.0	7.3	7.3	6.3	6.3
	ZnO	5.7	8.0	8.0	8.0	8.0	8.5	9.0	9.0	8.0	8.0
	Bi ₂ O ₃	80.5	70.9	70.9	70.9	70.9	71.5	72.9	71.9	71.9	68.9
	Al ₂ O ₃	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0
	Na ₂ O	1.1	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.2	0.2
	MgO	1.0	5.0	2.0	—	—	1.0	6.0	—	—	—
	CaO	1.0	1.0	6.0	—	—	2.0	—	7.0	—	—
	SrO	1.0	2.0	2.0	8.0	—	3.0	—	—	9.0	—
	BaO	1.0	2.0	—	2.0	10.0	4.0	—	—	—	12.0
	La ₂ O ₃	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	—	1.0	1.0	1.0	1.0
	CeO ₂	0.5	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—
安定性		○	○	○	○	○	○	△	△	△	△
作業点 (℃)		485	530	530	525	525	520	520	525	520	535
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		124	103	103	105	106	102	105	103	103	102
機械的強度 (MPa)		120	122	122	120	119	128	124	123	122	125
耐水性 (mg/cm ²)		0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3

表 9

		実施例				比較例				
No.		59	60	61	62	63	64	65	66	67
組成 (wt%)	SiO ₂	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	B ₂ O ₃	5.0	5.0	5.0	5.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	ZnO	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	Bi ₂ O ₃	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5	69.5
	Al ₂ O ₃	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	MgO	5.0	1.0	—	—	3.0	14.0	—	—	—
	CaO	3.0	6.0	1.0	1.0	3.0	—	14.0	—	—
	SrO	—	2.0	8.0	1.0	4.0	—	—	14.0	—
	BaO	4.0	3.0	3.0	10.0	4.0	—	—	—	14.0
	La ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	CeO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
安定性		△	△	△	△	×	×	×	×	×
作業点 (℃)		525	520	520	520	—	—	—	—	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		100	102	102	104	—	—	—	—	—
機械的強度 (MPa)		122	122	121	123	—	—	—	—	—
耐水性 (mg/cm ²)		0.4	0.3	0.3	0.3	—	—	—	—	—

MgO、CaO、SrOおよびBaOは必ずしも必須の成分ではないが、これらのうち、少なくとも1種以上を含有させることにより、安定なガラス組成物が得られる。

表8および9より明らかなように、MgO、CaO、SrOおよびBaOの合計量が14重量%では、ガラス組成物が、その作製時に失透して、安定なガラスが得られなかった。したがって、MgO、CaO、SrOおよびBaOの合計は、12重量%以下であることが好ましい。

さらに、MgOの含有量が6.0重量%、CaOの含有量が7.0重量%、SrOの含有量が9.0重量%、およびBaOの含有量が

12.0重量%の場合、ガラス組成物を作製後の熱処理において、ガラス中に結晶が析出しやすくなった。これを低減するためには、MgOは

5重量%以下、CaOは6重量%以下、SrOは8重量%以下、BaOは10重量%以下とし、これらの合計を10重量%以下とすることが好ましい。

表10～15に、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 69～100は実施例、No. 68および101～116は比較例である。

表 1 0

		比較例	実施例						
No.		68	69	70	71	72	73	74	75
組成 (wt%)	SiO_2	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
	B_2O_3	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
	ZnO	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9
	Bi_2O_3	73.7	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6
	Al_2O_3	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Sc_2O_3	—	0.1	—	—	—	—	—	—
	Y_2O_3	—	—	0.1	—	—	—	—	—
	La_2O_3	—	—	—	0.1	—	—	—	—
	CeO_2	—	—	—	—	0.1	—	—	—
	Pr_2O_3	—	—	—	—	—	0.1	—	—
	Nd_2O_3	—	—	—	—	—	—	0.1	—
	Sm_2O_3	—	—	—	—	—	—	—	0.1
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○
作業点 (°C)		570	570	570	570	570	570	570	570
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)		88	88	88	87	88	88	88	88
機械的強度 (MPa)		95	111	112	113	111	110	112	111
耐水性 (mg/cm^2)		0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2

表 1 1

		実施例							
No.		76	77	78	79	80	81	82	83
組成 (wt%)	SiO ₂	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
	B ₂ O ₃	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
	ZnO	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9	12.9
	Bi ₂ O ₃	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6	73.6
	Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Eu ₂ O ₃	0.1	—	—	—	—	—	—	—
	Gd ₂ O ₃	—	0.1	—	—	—	—	—	—
	Tb ₂ O ₃	—	—	0.1	—	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₃	—	—	—	0.1	—	—	—	—
	Ho ₂ O ₃	—	—	—	—	0.1	—	—	—
	Er ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.1	—	—
	Tm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0.1	—
	Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	0.1
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○
作業点 (℃)		570	570	570	570	570	570	570	570
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		88	88	88	88	88	87	88	88
機械的強度 (MPa)		111	113	112	110	111	110	112	110
耐水性 (mg/cm ²)		0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2

表 1 2

		実施例							
No.		84	85	86	87	88	89	90	91
組成	SiO ₂	4.8	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
(wt%)	B ₂ O ₃	7.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
	ZnO	12.9	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6
	Bi ₂ O ₃	73.6	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3
	Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Sc ₂ O ₃	—	10.0	—	—	—	—	—	—
	Y ₂ O ₃	—	—	10.0	—	—	—	—	—
	La ₂ O ₃	—	—	—	10.0	—	—	—	—
	CeO ₂	—	—	—	—	10.0	—	—	—
	Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	10.0	—	—
	Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	10.0	—
	Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	10.0
	Lu ₂ O ₃	0.1	—	—	—	—	—	—	—
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○
作業点 (°C)		570	575	575	575	575	575	575	575
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		88	89	89	89	89	88	88	88
機械的強度 (MPa)		111	128	129	128	129	130	128	128
耐水性 (mg/cm ²)		0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2

表 1 3

		実施例								
No.		92	93	94	95	96	97	98	99	100
組成 (wt%)	SiO ₂	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
	B ₂ O ₃	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
	ZnO	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6
	Bi ₂ O ₃	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3	66.3
	Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Eu ₂ O ₃	10.0	—	—	—	—	—	—	—	—
	Gd ₂ O ₃	—	10.0	—	—	—	—	—	—	—
	Tb ₂ O ₃	—	—	10.0	—	—	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₃	—	—	—	10.0	—	—	—	—	—
	Ho ₂ O ₃	—	—	—	—	10.0	—	—	—	—
	Er ₂ O ₃	—	—	—	—	—	10.0	—	—	—
	Tm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	10.0	—	—
	Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	10.0	—
	Lu ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	10.0
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
作業点 (℃)		575	580	575	580	575	575	580	580	580
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		88	87	88	88	88	87	88	88	87
機械的強度 (MPa)		129	130	128	129	127	128	128	129	127
耐水性 (mg/cm ²)		0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

表 1 4

		比較例							
No.		101	102	103	104	105	106	107	108
組成	SiO ₂	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
(wt%)	B ₂ O ₃	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
	ZnO	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6
	Bi ₂ O ₃	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3
	Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Sc ₂ O ₃	12.0	—	—	—	—	—	—	—
	Y ₂ O ₃	—	12.0	—	—	—	—	—	—
	La ₂ O ₃	—	—	12.0	—	—	—	—	—
	CeO ₂	—	—	—	12.0	—	—	—	—
	Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	12.0	—	—	—
	Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	12.0	—	—
	Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	12.0	—
	Eu ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	12.0
安定性		×	×	×	×	×	×	×	×
作業点 (℃)		—	—	—	—	—	—	—	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		—	—	—	—	—	—	—	—
機械的強度 (MPa)		—	—	—	—	—	—	—	—
耐水性 (mg/cm ²)		—	—	—	—	—	—	—	—

表 1 5

		比較例							
No.		109	110	111	112	113	114	115	116
組成	SiO ₂	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
(wt%)	B ₂ O ₃	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
	ZnO	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6
	Bi ₂ O ₃	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3	64.3
	Al ₂ O ₃	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Gd ₂ O ₃	12.0	—	—	—	—	—	—	—
	Tb ₂ O ₃	—	12.0	—	—	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₃	—	—	12.0	—	—	—	—	—
	Ho ₂ O ₃	—	—	—	12.0	—	—	—	—
	Er ₂ O ₃	—	—	—	—	12.0	—	—	—
	Tm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	12.0	—	—
	Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	12.0	—
	Lu ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	12.0
安定性		×	×	×	×	×	×	×	×
作業点 (°C)		—	—	—	—	—	—	—	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		—	—	—	—	—	—	—	—
機械的強度 (MPa)		—	—	—	—	—	—	—	—
耐水性 (mg/cm ²)		—	—	—	—	—	—	—	—

Sc₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃およびLu₂O₃は、ガラス組成物の機械的強度を向上させる働きがある。

表10～15より明らかなように、封着部材がより高い強度を必要とする場合には、これらのうちの少なくとも1種を0.1重量%以上含有するガラス組成物を用いることが必要である。しかし、これらの含有量の合計が12重量%以上の場合、ガラス組成物が、その作製時に失透して安定なガラス組成物が得られなかった。したがって、これらの含有量の合計は、0.1～10重量%であることが好ましい。

表 1 6 に、上記希土類化合物のうち、 Gd_2O_3 の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 119～122は実施例、No. 117および118は比較例である。

表 1 6

		比較例		実施例			
No.		117	118	119	120	121	122
組成 (wt%)	SiO_2	2.10	2.10	2.10	2.08	2.06	2.03
	B_2O_3	7.30	7.29	7.29	7.24	7.15	7.04
	ZnO	13.27	13.26	13.26	13.17	13.01	12.81
	Bi_2O_3	75.97	75.93	75.90	75.37	74.46	73.31
	Al_2O_3	0.40	0.40	0.40	0.39	0.39	0.38
	Na_2O	0.96	0.96	0.96	0.95	0.94	0.93
	Gd_2O_3	—	0.06	0.10	0.80	2.00	3.50
安定性		○	○	○	○	○	○
作業点 (°C)		520	520	525	525	530	534
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$)		99	99	98	99	98	99
機械的強度 (MPa)		98	101	108	115	117	120
耐水性 (mg/cm ²)		0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2

表 1 6 より明らかなように、 Gd_2O_3 の含有量を0.1～3.5重量%とすると、高い機械的強度が得られ、熱膨張係数を抑えることができた。

表 1 7 に、 ZnO と B_2O_3 の重量比 (ZnO/B_2O_3) を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 124～126は実施例、No. 123および127は比較例である。

表 1 7

		比較例	実施例				比較例
No.		123	124	125	126	127	127
組成 (wt%)	SiO ₂	4.4	3.1	7.6	3.5	3.5	3.5
	B ₂ O ₃	6.0	5.5	7.0	6.0	5.0	5.0
	ZnO	4.2	4.4	13.3	16.8	17.0	17.0
	Bi ₂ O ₃	80.9	81.5	68.7	72.3	73.1	73.1
	Al ₂ O ₃	2.0	0.8	1.1	1.0	1.0	1.0
	Na ₂ O	2.0	1.2	—	—	—	—
	MgO	—	3.0	—	—	—	—
	SrO	—	—	0.9	—	—	—
	La ₂ O ₃	0.5	0.5	1.4	—	—	—
	CeO ₂	—	—	—	0.4	0.4	0.4
ZnO/ B ₂ O ₃		0.7	0.8	1.9	2.8	3.4	3.4
安定性		△	○	○	○	△	△
作業点 (°C)		520	510	605	545	540	540
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		113	118	86	85	87	87
機械的強度 (MPa)		119	114	125	120	116	116
耐水性 (mg/cm ²)		0.4	0.4	1.0	0.2	0.0	0.0

表 1 7 より明らかなように、ZnOとB₂O₃の重量比が0.7と3.4の場合、ガラス組成物を作製後の熱処理において、ガラス中に結晶が析出しやすくなり、気密性の維持に問題が生じる場合がある。したがって、結晶が析出しにくい安定なガラス組成物を得るためには、ZnOとB₂O₃の重量比を制御して0.8～2.8とすることが好ましい。

表 1 8 に、Al₂O₃とSiO₂の重量比 (Al₂O₃/SiO₂) を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 128～130 は実施例、No. 131 および 132 は比較例である。

表 1 8

		実施例			比較例	
No.		128	129	130	131	132
組成 (wt%)	SiO ₂	3.4	4.0	5.0	4.0	2.0
	B ₂ O ₃	6.5	5.5	5.9	5.5	3.4
	ZnO	10.1	8.5	4.7	12.9	9.0
	Bi ₂ O ₃	78.3	72.9	79.0	72.7	82.6
	Al ₂ O ₃	—	1.2	2.5	2.4	1.8
	Li ₂ O	—	—	—	—	1.1
	Na ₂ O	1.2	0.4	2.0	1.2	—
	SrO	—	5.5	—	—	—
	La ₂ O ₃	0.5	2.0	—	—	0.1
	CeO ₂	—	—	—	0.3	—
	Gd ₂ O ₃	—	—	—	1.0	—
	Er ₂ O ₃	—	—	0.9	—	—
	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	0.0	0.3	0.5	0.6	0.9
安定性		○	○	○	△	△
作業点 (℃)		515	520	530	550	475
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		106	104	108	92	106
機械的強度 (MPa)		115	118	122	123	110
耐水性 (mg/cm ²)		0.3	0.3	0.4	0.2	0.5

表 1 8 より明らかなように、Al₂O₃とSiO₂の重量比が0.6以上の場合、ガラス組成物を作製後の熱処理において、ガラス中に結晶が析出しやすくなり、気密性の維持に問題が生じる場合がある。したがって、結晶が析出しにくい安定なガラスを得るためには、Al₂O₃とSiO₂の重量比を制御して0.5以下とすることが好ましい。

表 1 9 に、ビスマス系ガラス組成物と性能を比較するために作製した鉛を含むガラス組成物の比較例 1 3 3 ~ 1 3 9 を示した。

表 1 9

		比較例						
No.		133	134	135	136	137	138	139
組成 (wt%)	SiO ₂	0.7	1.5	9.9	3.0	16.5	15.2	23.5
	B ₂ O ₃	16.0	7.6	12.3	9.0	3.0	8.5	2.3
	ZnO	8.1	8.9	4.5	10.0	0.5	1.2	2.4
	PbO	73.7	78.6	70.4	74.0	79.5	68.5	65.3
	Al ₂ O ₃	0.5	0.4	1.6	1.0	0.5	4.7	3.2
	Na ₂ O	—	—	1.3	—	—	1.9	3.3
	K ₂ O	0.7	1.9	—	—	—	—	—
	CaO	0.3	1.1	—	—	—	—	—
	BaO	—	—	—	0.3	—	—	—
安定性		○	○	○	○	○	○	○
作業点 (℃)		480	480	540	490	530	630	650
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		95	107	91	96	104	88	91
機械的強度 (MPa)		115	111	127	118	135	130	145
耐水性 (mg/cm ²)		3.3	4.0	1.9	2.8	2.1	1.5	1.3

表 1 9 より明らかなように、鉛を含むガラスは、すべての組成範囲において、耐水性が 1.0 mg/cm² を超えた。それに対し、本発明のピスマス系ガラス組成物は、鉛を含有することがなく、作業点が 450 ~ 650℃ であり、かつ熱膨張係数が $70 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、鉛を含むガラス組成物と同等の機械的強度を有しながら、耐水性にも優れたものであることがわかった。

本発明のガラス組成物を磁気ヘッド用封着部材として使用する場合、流動性を発現させる観点からは、ガラス組成物が非晶質相からなることが好ましい。ただし、ガラス組成物を使用する用途によっては、熱処理によってガラス組成物を結晶化させてもよい。

本発明のピスマス系ガラス組成物のより好ましい組成の一例を表 2 0 に示す。

表 2 0

		実施例				
No.		140	141	142	143	144
組成	SiO ₂	3.4	2.1	8.1	2.1	2.0
(wt%)	B ₂ O ₃	6.7	7.2	5.7	7.2	7.0
	ZnO	12.5	13.2	13.3	13.2	12.8
	Bi ₂ O ₃	75.7	75.5	68.7	75.3	73.2
	Al ₂ O ₃	1.0	0.4	0.8	0.4	0.4
	Na ₂ O	0.6	1.0	0.3	0.7	0.7
	CaO	—	—	1.2	0.4	0.4
	SrO	—	—	1.2	—	—
	La ₂ O ₃	0.1	0.6	—	—	—
	Nd ₂ O ₃	—	—	0.7	—	—
	Gd ₂ O ₃	—	—	—	0.7	3.5
安定性		○	○	○	○	○
作業点 (°C)		539	524	605	525	534
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		97	98	87	99	99
機械的強度 (MPa)		126	120	138	123	130
耐水性 (mg/cm ²)		0.3	0.4	0.1	0.3	0.2

上述したガラス組成物は、バルク状、粉末状、ファイバー状または薄膜状などの状態で磁気ヘッドの製造に用いることができるが、ガラス組成物の状態は、上述に限定されるものではない。

本発明のガラス組成物または磁気ヘッド用封着部材は、ガラス組成物単独からなる材料、またはガラス組成物と他の材料とを組み合わせた複合材料として使用することができる。これらのガラス組成物または磁気ヘッド用封着部材は、熱処理などによって結晶化させたり、他の材料と組み合わせた複合材料として使用したりすることによって、 $70 \times 10^{-7} \sim 130 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲を超えた熱膨張係数を有する材料として使用してもよい。

本発明のガラス組成物または磁気ヘッド用封着部材を使用する際の熱

処理温度は、450～650℃の作業点に限るものではなく、用途に応じて温度を選択できることはいうまでもない。

実施例 2

本発明の一実施例として、図4に示したフェライトヘッドを作製し、これを用いた磁気記録再生装置を作製した。

図4において、封着部材25、26には、実施例17のガラス組成物を使用し、610℃で熱処理することにより、フェライトヘッド20を作製した。磁気コア半体22、23を構成するフェライトとしてはMn-Zn系単結晶フェライトを用い、磁気ギャップ材24としては石英ガラスを用いた。

作製したフェライトヘッドは、クラックや破壊を生じず、また封着部材に侵食などが見られず、所期の目的とする磁気変換特性を有するものであった。さらに、このフェライトヘッドを用いた磁気記録再生装置は、信頼性の高い記録・再生を行うことができた。

フェライトヘッド用の最良な封着部材としては、次に挙げるガラス組成物を用いることが好ましい。

フェライトヘッド用の封着部材には、実施例に挙げたものが使用できるが、特に、磁気記録媒体に対する耐摩耗性を高くすることが求められることから、SiO₂の含有量を7重量%以上とすることがより好ましい。

このような条件で、より安定な磁気ヘッド用封着部材を得るためには、さらに各成分の含有量を調整する必要がある。SiO₂を7～12重量%、B₂O₃を3～9重量%、ZnOを9.5～19重量%、Bi₂O₃を62～80重量%、Al₂O₃を0.1～4重量%、Sc₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃およびLu₂O₃よりなる群

から選ばれる少なくとも1種を0.1～5重量%含む組成とすることが好ましい。

さらに、所望の作業点や熱膨張係数となるように調整するためには、 Li_2O を2重量%以下、 Na_2O を3重量%以下、 K_2O を4重量%以下とし、これらの合計を4重量%以下とすることが好ましい。また、 MgO を5重量%以下、 CaO を6重量%以下、 SrO を8重量%以下、 BaO を10重量%以下とし、これらの合計を10重量%以下とすることが好ましい。

さらに、上述したガラス組成物のうち、 ZnO の B_2O_3 に対する重量比は0.8～2.8であり、また Al_2O_3 の SiO_2 に対する重量比は0.5以下であることが好ましい。

実施例 3

本発明の一実施例として、図5に示したMIGヘッドを作製し、これを用いた磁気記録再生装置を作製した。

図5において、封着部材35、36には、実施例71のガラス組成物を使用し、525℃で熱処理することにより、MIGヘッド30を作製した。磁気コア半体32、33を構成するフェライトとしてはMn-Zn系単結晶フェライトを、金属磁性膜37、38としては飽和磁束密度(B_s)が1.6TのFe-Ta-N膜を、磁気ギャップ材34としては石英ガラスを用いた。

作製したMIGヘッドは、クラックや破壊を生じず、また封着部材に侵食などが見られず、所期の目的とする磁気変換特性を有するものであった。さらに、このMIGヘッドを用いた磁気記録再生装置は、信頼性の高い記録・再生を行うことができた。

MIGヘッド用の最良な封着部材としては、次に挙げるガラス組成物

を用いることが好ましい。

MIGヘッド用の封着部材には、実施例に挙げたものが使用できるが、特に、高歩留まりで磁気ヘッドを作製するためには、磁気コア半体に対する封着部材の濡れ性が高いことが要求される。このような要求に対しては、 SiO_2 の含有量を7重量%以下とすることがより好ましい。また、磁気記録媒体に対する耐摩耗性を高く維持するためには、 SiO_2 の含有量を1.7重量%以上とすることがより好ましい。

このような条件で、より安定な磁気ヘッド用封着部材を得るためには、さらに各成分の含有量を調整する必要がある、 SiO_2 を1.7～7重量%、 B_2O_3 を3～9重量%、 ZnO を9.5～19重量%、 Bi_2O_3 を68～80重量%、 Al_2O_3 を0.1～4重量%、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種を0.1～5重量%含む組成とすることが好ましい。

さらに、所望の作業点や熱膨張係数となるように調整するためには、 Li_2O を2重量%以下、 Na_2O を3重量%以下、 K_2O を4重量%以下とし、これらの合計を4重量%以下とすることが好ましい。また、 MgO を5重量%以下、 CaO を6重量%以下、 SrO を8重量%以下、 BaO を10重量%以下とし、これらの合計を10重量%以下とすることが好ましい。

さらに、上述したガラス組成物のうち、 ZnO の B_2O_3 に対する重量比は0.8～2.8であり、また Al_2O_3 の SiO_2 に対する重量比は0.5以下であることが好ましい。

実施例 4

本発明の一実施例として、図6に示した積層型ヘッドを作製し、これを用いた磁気記録再生装置を作製した。

図6において、封着部材45、46、47には、実施例141のガラス組成物を使用し、490℃で熱処理することにより、積層型ヘッド40を作製した。金属磁性膜53としては飽和磁束密度(B_s)が0.8TのCo-Ta-Zr-Nbからなる合金を、絶縁膜54としては石英ガラスを、非磁性基板51、52としてはMgO-NiO-TiO₂からなるセラミックス基板を、磁気ギャップ材44としては石英ガラスを用いた。

作製した積層型ヘッドは、クラックや破壊を生じず、また封着部材に侵食などが見られず、所期の目的とする磁気変換特性を有するものであった。さらに、この積層型ヘッドを用いた磁気記録再生装置は、信頼性の高い記録・再生を行うことができた。

積層型ヘッド用の最良な封着部材としては、次に挙げるガラス組成物を用いることが好ましい。

積層型ヘッド用の封着部材には、実施例に挙げたものが使用できるが、特に、熱処理時に他の部材の劣化を防ぐため、500℃以下の低温での熱処理により、磁気ヘッドを作製できることが要求される。このような要求に対しては、SiO₂の含有量を5重量%以下とすることがより好ましい。また、磁気記録媒体に対する耐摩耗性を維持するには、SiO₂の含有量を1.7重量%以上とすることがより好ましい。

このような条件で、より安定な磁気ヘッド用封着部材を得るためには、さらに各成分の含有量を調整する必要があるが、SiO₂を1.7~5重量%、B₂O₃を3~9重量%、ZnOを9.5~19重量%、Bi₂O₃を68~80重量%、Al₂O₃を0.1~4重量%、Sc₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、

Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種を0.1～5重量%含む組成とすることが好ましい。

さらに、所望の作業点や熱膨張係数となるように調整するためには、 Li_2O を2重量%以下、 Na_2O を3重量%以下、 K_2O を4重量%以下とし、これらの合計を4重量%以下とすることが好ましい。また、 MgO を5重量%以下、 CaO を6重量%以下、 SrO を8重量%以下、 BaO を10重量%以下とし、これらの合計を10重量%以下とすることが好ましい。

さらに、上述したガラス組成物のうち、 ZnO の B_2O_3 に対する重量比は0.8～2.8であり、また Al_2O_3 の SiO_2 に対する重量比は0.5以下であることが好ましい。

実施例 5

本発明のビスマス系ガラス組成物をPDP用の封着部材に用いた実施例および比較例を表21～39に示した。

所定の原料を混合した後、得られた混合物を白金るつぼに入れ、電気炉にて900～1100℃で1時間熔融させた。次いで、得られた熔融ガラスをローラーで急冷することによって、ガラス組成物を作製した。得られたガラス組成物の組成、ガラスの安定性、軟化点、熱膨張係数、耐水性および強度を表21～39に示した。

ここで、ガラスの安定性、軟化点、熱膨張係数、耐水性および強度は次のようにして評価した。

[安定性]

ガラスの安定性は、ガラス組成物を作製後、それぞれの軟化点よりも50℃高い温度で、30分間、熱処理を行う過程で、ガラス状態から結

晶が析出したか、否かを判断した。ガラス組成物が、その作製時に失透せず、前記試験温度での熱処理においても、結晶が析出しなかったものを○、ガラス組成物を作製時に失透しなかったが、前記試験温度での熱処理において結晶が析出したものを△、ガラス組成物を作製時に失透し、ガラス組成物が得られなかったものを×で示した。PDP用封着部材を構成するガラス組成物は、熱処理後に結晶化してもよい。ただし、工程上、複数回熱処理を行う必要がある場合には、ガラス組成物の結晶化による物性の変化が起こらないことが望ましく、安定な非晶質相を維持することがより好ましい。

[軟化点]

軟化点は、日本工業規格 R 3 1 0 3 - 1 の試験方法に準拠して求めた。具体的には、ガラス組成物を再熔融し、適当な粘度の融液から線引きすることによって、直径 0.55 ~ 0.75 mm、長さ 234 ~ 236 mm のガラス繊維を作製した。そのガラス繊維を吊り下げた炉内を昇温し、自重による伸びの速度が毎分 1 mm となるときの温度を測定した。

なお、PDP の封着工程においては、封着部材中のガラス組成物が十分に流動するように、ガラス組成物の軟化点よりも 50℃ 高い温度付近で熱処理を行うと、前面板と背面板の封着を良好に行うことができる。このため、500℃ 以下の処理温度で封着するためには、軟化点が 450℃ 以下となるガラス組成物を選択することが望ましい。

[熱膨張係数]

ガラス組成物を再熔融し、鋳型に流し込み、冷却することによって、直径 4 mm、長さ 20 mm のガラスロッドを作製した。そのガラスロッドを 10℃/min で昇温したときの線膨張率を測定した。そして、30 ~ 300℃ における平均熱膨張係数を算出した。

[耐水性]

耐水性は、粒径 $250 \sim 425 \mu\text{m}$ のガラス組成物の見かけ体積 1 cm^3 相当を沸騰したイオン交換水中に1時間浸漬し、ガラス組成物の重量減少率(%)により評価した。重量減少率が小さいものであるほど耐水性に優れており、PDPにおいては、1.5重量%以下であることが好ましい。

[機械的強度]

機械的強度は、三点曲げ法により測定した。ガラス組成物を再溶融し、適当な粘度の融液から線引きすることによって、直径 1 mm 、長さ 30 mm のガラスロッドを作製した。そのガラスロッドの中央部を 20 mm の間隔をあけて水平に二点支持し、支持二点間の中央に上部からロードセルにより 1 mm/min の速度で荷重を印加した。ガラスロッドが破断したときの荷重から機械的強度を算出した。

表21に、 SiO_2 の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 203～206は実施例、No. 201、202および207は比較例である。

表 2 1

		比較例		実施例				比較例
No.		201	202	203	204	204	206	207
組成 (wt%)	SiO ₂	0.3	0.8	1.1	3.4	4.0	4.5	4.9
	B ₂ O ₃	5.7	8.0	6.4	6.5	4.7	5.9	9.8
	ZnO	10.3	9.5	12.8	10.6	11.6	11.9	9.9
	Bi ₂ O ₃	80.1	79.2	77.6	78.3	79.0	76.2	75.4
	Al ₂ O ₃	0.1	—	0.1	—	0.1	0.5	—
	Na ₂ O	3.5	0.5	2.0	1.2	0.6	1.0	—
	MgO	—	2.0	—	—	—	—	—
安定性		×	×	○	○	○	△	△
軟化点 (°C)		—	—	410	435	444	450	486
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		—	—	108	106	100	100	94
耐水性 (%)		—	—	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1
機械的強度 (MPa)		—	—	72	78	81	80	81

表 2 1 より明らかなように、S i O₂の含有量が 0. 3 重量％と、0. 8 重量％では、ガラス組成物が、その作製時に失透して、安定なガラス組成物が得られなかった。S i O₂の含有量が 4. 9 重量％では、軟化点が 4 8 6 °C であり、4 5 0 °C を超えてしまった。したがって、S i O₂の含有量は、1. 1 ~ 4. 5 重量％であることが好ましい。

また、S i O₂の含有量が 4. 5 重量％では、ガラス組成物を作製後の熱処理においてガラス中に結晶が析出しやすくなり、気密性の維持に問題が生じる場合がある。したがって、ガラス中に結晶が析出するのを低減するために、S i O₂の含有量は 1. 1 ~ 4 重量％であることがより好ましい。

表 2 2 に、B₂O₃の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 2 0 9 ~ 2 1 1 は実施例、No. 2 0 8 および 2 1 2 は比較例である。

表 2 2

		比較例	実施例				比較例
No.		208	209	210	211	212	
組成 (wt%)	SiO ₂	4.0	3.4	1.2	2.7	4.4	
	B ₂ O ₃	2.3	4.0	7.4	9.0	10.6	
	ZnO	16.2	10.0	16.1	9.9	10.6	
	Bi ₂ O ₃	77.5	76.2	73.7	77.1	72.4	
	Al ₂ O ₃	—	1.0	0.2	0.2	—	
	Li ₂ O	—	1.5	—	—	—	
	Na ₂ O	—	—	1.2	1.1	—	
	K ₂ O	—	—	—	—	2.0	
	SrO	—	3.9	—	—	—	
	La ₂ O ₃	—	—	0.2	—	—	
安定性		×	○	○	○	×	
軟化点 (℃)		—	407	433	449	—	
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		—	110	103	104	—	
耐水性 (%)		—	0.3	0.2	0.3	—	
機械的強度 (MPa)		—	80	79	81	—	

表 2 2 より明らかなように、B₂O₃の含有量が 2.3 重量%と、10.6 重量%では、ガラス組成物が、その作製時に失透して、安定なガラス組成物が得られなかった。したがって、B₂O₃の含有量は 4～9 重量%であることが好ましい。

表 2 3 に、ZnO の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 214～216 は実施例、No. 213 および 217 は比較例である。

表 2 3

		比較例	実施例				比較例
No.		213	214	215	216	217	
組成 (wt%)	SiO ₂	2.1	3.3	1.1	1.2	3.1	
	B ₂ O ₃	6.2	5.8	7.1	7.3	4.5	
	ZnO	7.6	9.5	13.5	18.0	19.2	
	Bi ₂ O ₃	81.7	80.0	76.1	72.8	72.0	
	Al ₂ O ₃	0.9	0.9	0.2	0.1	0.5	
	Li ₂ O	—	—	0.9	—	—	
	Na ₂ O	—	0.5	—	0.6	0.7	
	K ₂ O	0.5	—	—	—	—	
	MgO	1.0	—	—	—	—	
	SrO	—	—	1.0	—	—	
	La ₂ O ₃	—	—	0.1	—	—	
安定性		○	○	○	○	×	
軟化点 (°C)		440	448	413	437	—	
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		103	101	105	97	—	
耐水性 (%)		1.6	0.5	0.3	0.2	—	
機械的強度 (MPa)		81	82	77	79	—	

表 2 3 より明らかなように、ZnO の含有量が 7.6 重量% では、耐水性を表す重量減少率が 1.6 % であった。つまり、1.5 % を超えてしまった。ZnO の含有量が 19.2 重量% では、ガラス組成物が、その作製時に失透して安定なガラス組成物が得られなかった。したがって、ZnO の含有量は 9.5 ~ 18 重量% であることが好ましい。

表 2 4 に、Bi₂O₃ の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 219 ~ 222 は実施例、No. 218 および 223 は比較例である。

表 2 4

		比較例	実施例				比較例
No.		218	219	220	221	222	223
組成 (wt%)	SiO ₂	4.5	3.5	1.5	2.0	1.5	3.5
	B ₂ O ₃	7.6	6.3	6.1	5.5	4.0	2.0
	ZnO	13.0	10.9	11.7	9.5	9.5	7.1
	Bi ₂ O ₃	70.4	72.0	79.5	82.0	85.0	87.4
	Al ₂ O ₃	1.0	1.1	0.1	0.8	—	—
	Na ₂ O	—	1.0	—	0.2	—	—
	K ₂ O	0.4	1.2	—	—	—	—
	MgO	1.6	—	—	—	—	—
	CaO	—	—	1.0	—	—	—
	SrO	1.5	—	—	—	—	—
	BaO	—	4.0	—	—	—	—
	La ₂ O ₃	—	—	0.1	—	—	—
安定性		○	○	○	○	△	×
軟化点 (℃)		491	446	441	433	415	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		92	105	101	105	106	—
耐水性 (%)		0.1	0.2	0.1	0.3	0.4	—
機械的強度 (MPa)		85	81	78	77	74	—

表 2 4 より明らかなように、Bi₂O₃の含有量が70.4重量%では、軟化点が491℃であり、450℃を超えてしまった。Bi₂O₃の含有量が87.4重量%では、ガラス組成物が、その作製時に失透して、安定なガラス組成物が得られなかった。したがって、Bi₂O₃の含有量は72～85重量%であることが好ましい。

また、Bi₂O₃の含有量が85.0重量%では、ガラス組成物を作製後の熱処理においてガラス中に結晶が析出しやすくなり、気密性の維持に問題が生じる場合がある。したがって、ガラス中に結晶が析出するのを低減するために、Bi₂O₃の含有量は、72～82重量%であることがより好ましい。

表 2 5 に、Al₂O₃の含有量を検討するために作製したガラス組成物

を示した。No. 224～227は実施例、No. 228は比較例である。

表 2 5

		実施例				比較例
No.		224	225	226	227	228
組成 (wt%)	SiO ₂	3.4	1.8	1.1	4.0	4.3
	B ₂ O ₃	6.5	7.0	5.1	5.1	5.8
	ZnO	10.6	13.1	11.6	10.9	11.8
	Bi ₂ O ₃	78.3	76.0	81.0	76.8	72.2
	Al ₂ O ₃	—	0.1	0.2	2.0	2.7
	Li ₂ O	—	0.1	—	—	—
	Na ₂ O	1.2	0.7	—	1.0	0.6
	CaO	—	0.4	—	0.2	0.9
	SrO	—	0.8	0.9	—	1.7
	La ₂ O ₃	—	—	0.1	—	—
安定性		○	○	○	○	○
軟化点 (℃)		435	436	420	450	471
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		106	104	103	100	97
耐水性 (%)		0.2	0.3	0.2	0.1	0.1
機械的強度 (MPa)		78	77	75	80	82

Al₂O₃は必ずしも必須の成分ではないが、含有することによりガラス化を促進させ、耐水性を向上させる働きがある。表 2 5 より明らかなように、Al₂O₃の含有量が 2.7 重量%では、軟化点が 471℃であり、450℃を超えてしまった。したがって、Al₂O₃の含有量は、2 重量%以下であることが好ましい。

さらに、ガラス状態を安定に維持し、ガラス組成物を作製後の熱処理においてガラス中に析出する結晶を低減するためには、Al₂O₃を 0.1 重量%以上含有することがより好ましい。

表 2 6 および 2 7 に、Li₂O、Na₂O および K₂O の含有量を検討す

るために作製したガラス組成物を示した。No. 229～237は実施例、No. 238～242は比較例である。

表 2 6

		実施例						
No.		229	230	231	232	233	234	235
組成 (wt%)	SiO ₂	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	B ₂ O ₃	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
	ZnO	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	Bi ₂ O ₃	79.0	77.0	77.0	77.0	75.0	75.0	75.0
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Li ₂ O	—	2.0	—	—	2.0	1.0	4.0
	Na ₂ O	—	—	2.0	—	—	2.0	—
	K ₂ O	—	—	—	2.0	2.0	1.0	—
安定性		○	○	○	○	○	○	△
軟化点 (℃)		445	381	419	431	372	387	369
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		97	112	112	105	119	123	126
耐水性 (%)		0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.5
機械的強度 (MPa)		80	75	77	74	69	70	68

表 2 7

		実施例		比較例				
No.		236	237	238	239	240	241	242
組成	SiO ₂	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
(wt%)	B ₂ O ₃	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
	ZnO	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	Bi ₂ O ₃	75.0	75.0	74.0	74.0	74.0	74.0	74.0
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Li ₂ O	—	—	2.0	1.0	5.0	—	—
	Na ₂ O	4.0	—	2.0	2.0	—	5.0	—
	K ₂ O	—	4.0	1.0	2.0	—	—	5.0
安定性		○	△	△	△	△	△	△
軟化点 (°C)		394	438	360	385	360	381	437
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C)		126	111	130	126	134	133	114
耐水性 (%)		0.4	0.5	1.6	1.6	1.7	1.7	1.8
機械的強度 (MPa)		71	76	68	70	67	69	78

Li₂O、Na₂OおよびK₂Oは必ずしも必須の成分ではないが、これらのうちから1種以上を含有することにより、軟化点を低下させることができる。No. 238～242の比較例より明らかなように、Li₂O、Na₂OおよびK₂Oの含有量の合計が5.0重量%では、耐水性が1.6～1.8%であり、1.5%を超えてしまった。したがって、Li₂O、Na₂OおよびK₂Oの含有量の合計は4重量%以下であることが好ましい。

なお、Li₂Oの含有量が4.0重量%のときと、K₂Oの含有量が4.0重量%の場合、ガラス組成物を作製後の熱処理においてガラス中に結晶が析出しやすくなり、気密性の維持に問題が生じる場合がある。したがって、ガラス中に結晶が析出するのを低減するために、Li₂Oの含有量およびK₂Oの含有量は、それぞれ2重量%以下であることがより好ましい。

特に、 Na_2O は、低軟化点でありながら、ガラス組成物を安定に維持させたい場合には最も効果的なものである。

ただし、絶縁性が問題となる場合には、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有量をできるだけ少なくするか、含有しないことが望ましい。

表28～30に、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 243～261は実施例、No. 262～266は比較例である。

表 2 8

		実施例							
No.		243	244	245	246	247	248	249	250
組成 (wt%)	SiO_2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	B_2O_3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	ZnO	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	Bi_2O_3	83.0	82.9	82.9	81.0	78.5	78.5	79.0	78.5
	Al_2O_3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	MgO	—	—	—	2.0	—	—	—	2.0
	CaO	—	0.1	—	—	4.5	—	—	1.0
	SrO	—	—	0.1	—	—	4.5	—	1.5
	BaO	—	—	—	—	—	—	4.0	—
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○
軟化点 (°C)		430	430	430	444	449	437	431	450
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)		102	102	102	102	108	105	104	104
耐水性 (%)		0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
機械的強度 (MPa)		82	87	86	89	90	91	88	90

表 2 9

		実施例							
No.		251	252	253	254	255	256	257	258
組成 (wt%)	SiO ₂	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	B ₂ O ₃	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	ZnO	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	Bi ₂ O ₃	78.5	78.5	78.5	78.5	77.5	75.0	75.0	75.0
	Al ₂ O ₃	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	MgO	—	3.0	—	—	1.0	2.0	—	8.0
	CaO	1.5	—	1.5	—	1.0	3.0	—	—
	SrO	1.0	1.5	—	—	1.5	3.0	4.0	—
	BaO	2.0	—	3.0	4.5	2.0	—	4.0	—
安定性		○	△	○	△	△	△	△	△
軟化点 (℃)		439	450	437	431	445	449	438	450
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		106	103	106	104	105	108	107	113.0
耐水性 (%)		0.3	0.3	0.5	0.7	1.6	1.6	1.6	1.6
機械的強度 (MPa)		88	87	88	87	87	91	90	88

表 3 0

		実施例			比較例				
No.		259	260	261	262	263	264	265	266
組成 (wt%)	SiO ₂	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	B ₂ O ₃	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
	ZnO	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	Bi ₂ O ₃	75.0	75.0	75.0	73.0	73.0	73.0	73.0	73.0
	Al ₂ O ₃	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	MgO	—	—	—	1.0	10.0	—	—	—
	CaO	8.0	—	—	3.0	—	10.0	—	—
	SrO	—	8.0	—	3.0	—	—	10.0	—
	BaO	—	—	8.0	3.0	—	—	—	10.0
安定性		△	△	△	×	×	×	×	×
軟化点 (℃)		449	443	433	—	—	—	—	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		113.0	108.0	107.0	—	—	—	—	—
耐水性 (%)		1.6	1.6	1.7	—	—	—	—	—
機械的強度 (MPa)		90	90	86	—	—	—	—	—

MgO、CaO、SrOおよびBaOは必ずしも必須の成分ではないが、これらのうちから1種以上を含有することにより、安定なガラスを作製することができる。No. 262～266の比較例より明らかなように、MgO、CaO、SrOおよびBaOの含有量の合計が10.0重量%では、ガラス組成物が、その作製時に失透して、安定なガラス組成物が得られなかった。そのために、MgO、CaO、SrOおよびBaOの含有量の合計は8重量%以下であることが好ましい。

さらに、No. 255～261の実施例より明らかなように、MgO、CaO、SrOおよびBaOの含有量の合計が5.5重量%～8.0重量%では、耐水性が1.6%以上であり、1.5%を超えてしまった。ガラス組成物の耐水性を改良する場合には、MgO、CaO、SrOおよびBaOの含有量の合計を4.5重量%以下とすることが好ましい。

また、No. 252と254の実施例より明らかなように、ガラス組成物を作製後の熱処理において、ガラス中に結晶が析出しやすくなることから、これを低減する必要がある場合には、MgOの含有量を2重量%以下、BaOの含有量を4重量%以下にすることがより好ましい。

さらに、MgO、CaO、SrOおよびBaOはいずれもガラス組成物を安定化させる働きがある。特にCaOまたはSrOを含有することが好ましく、それぞれの含有量は、0.1～4.5重量%とすることが効果的である。

表31～36に、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 の含有量を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 268～300は実施例、No. 267および301～317は比較例である。

表 3 1

		比較例	実施例							
No.		267	268	269	270	271	272	273	274	275
組成 (wt%)	SiO ₂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	B ₂ O ₃	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	ZnO	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
	Bi ₂ O ₃	79.1	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Na ₂ O	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	Sc ₂ O ₃	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—
	Y ₂ O ₃	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—
	La ₂ O ₃	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—
	CeO ₂	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—
	Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—
	Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—
	Sm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—
	Eu ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
軟化点 (℃)		414	413	414	413	415	413	413	412	415
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		113	112	113	113	113	112	113	114	113
耐水性 (%)		0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3
機械的強度 (MPa)		73	82	83	82	85	84	82	81	83

表 3 2

		実施例							
No.		276	277	278	279	280	281	282	283
組成	SiO ₂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
(wt%)	B ₂ O ₃	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	ZnO	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
	Bi ₂ O ₃	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0	79.0
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Na ₂ O	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	Gd ₂ O ₃	0.1	—	—	—	—	—	—	—
	Tb ₂ O ₃	—	0.1	—	—	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₃	—	—	0.1	—	—	—	—	—
	Ho ₂ O ₃	—	—	—	0.1	—	—	—	—
	Er ₂ O ₃	—	—	—	—	0.1	—	—	—
	Tm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	0.1	—	—
	Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	0.1	—
	Lu ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	0.1
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○
軟化点 (℃)		415	413	413	412	415	414	413	412
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		113	113	113	112	113	112	114	113
耐水性 (%)		0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3
機械的強度 (MPa)		84	82	83	81	85	84	83	81

表 3 3

		実施例								
No.		284	285	286	287	288	289	290	291	292
組成	SiO ₂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
(wt%)	B ₂ O ₃	6.7	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
	ZnO	10.5	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
	Bi ₂ O ₃	76.6	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Na ₂ O	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	Sc ₂ O ₃	0.2	5.0	—	—	—	—	—	—	—
	Y ₂ O ₃	0.2	—	5.0	—	—	—	—	—	—
	La ₂ O ₃	0.2	—	—	5.0	—	—	—	—	—
	CeO ₂	0.2	—	—	—	5.0	—	—	—	—
	Pr ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	5.0	—	—	—
	Nd ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	5.0	—	—
	Sm ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	5.0	—
	Eu ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	5.0
	Gd ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Tb ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ho ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Er ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Tm ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Yb ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
	Lu ₂ O ₃	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
軟化点 (℃)		429	436	438	439	437	436	438	437	437
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		110	108	108	108	109	107	109	107	108
耐水性 (%)		0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2
機械的強度 (MPa)		92	88	89	90	89	91	88	89	88

表 3 4

		実施例							
No.		293	294	295	296	297	298	299	300
組成	SiO ₂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
(wt%)	B ₂ O ₃	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
	ZnO	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
	Bi ₂ O ₃	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1	75.1
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Na ₂ O	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	Gd ₂ O ₃	5.0	—	—	—	—	—	—	—
	Tb ₂ O ₃	—	5.0	—	—	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₃	—	—	5.0	—	—	—	—	—
	Ho ₂ O ₃	—	—	—	5.0	—	—	—	—
	Er ₂ O ₃	—	—	—	—	5.0	—	—	—
	Tm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	5.0	—	—
	Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	5.0	—
	Lu ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	5.0
安定性		○	○	○	○	○	○	○	○
軟化点 (℃)		437	436	438	437	436	438	437	437
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		107	109	108	108	108	109	107	108
耐水性 (%)		0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2
機械的強度 (MPa)		88	89	89	91	89	90	91	92

表 3 5

[illegible]

表 3 6

		比較例							
No.		310	311	312	313	314	315	316	317
組成	SiO ₂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
(wt%)	B ₂ O ₃	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
	ZnO	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
	Bi ₂ O ₃	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2	73.2
	Al ₂ O ₃	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Na ₂ O	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	Gd ₂ O ₃	7.0	—	—	—	—	—	—	—
	Tb ₂ O ₃	—	7.0	—	—	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₃	—	—	7.0	—	—	—	—	—
	Ho ₂ O ₃	—	—	—	7.0	—	—	—	—
	Er ₂ O ₃	—	—	—	—	7.0	—	—	—
	Tm ₂ O ₃	—	—	—	—	—	7.0	—	—
	Yb ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	7.0	—
	Lu ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	7.0
安定性		×	×	×	×	×	×	×	×
軟化点 (℃)		—	—	—	—	—	—	—	—
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		—	—	—	—	—	—	—	—
耐水性 (%)		—	—	—	—	—	—	—	—
機械的強度 (MPa)		—	—	—	—	—	—	—	—

Sc₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂、Pr₂O₃、Nd₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃およびLu₂O₃は、ガラス組成物の機械的強度を向上させる働きがある。

表 3 1 ～ 3 6 より明らかなように、封着部材がより高い強度を必要とする場合には、これらのうちの少なくとも 1 種の含有量が 0.1 重量%以上含有するガラス組成物を用いることが必要となる。しかし、これらの含有量の合計が 7.0 重量%以上の場合、ガラス組成物が、その作製時に失透して安定なガラス組成物が得られなかった。したがって、これ

らの含有量の合計は、0.1～5重量%であることが好ましい。

表37に、ZnOとB₂O₃の重量比（ZnO/B₂O₃）を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 319～321は実施例、No. 318および322は比較例である。

表 3 7

		比較例	実施例			比較例
No.		318	319	320	321	322
組成 (wt%)	SiO ₂	2.2	2.3	1.1	1.2	1.4
	B ₂ O ₃	7.5	9.0	7.0	7.0	5.7
	ZnO	5.8	9.9	13.1	17.5	17.4
	Bi ₂ O ₃	83.4	75.8	76.3	72.9	72.9
	Al ₂ O ₃	—	0.5	0.1	0.2	0.6
	Na ₂ O	1.1	2.0	1.0	1.2	2.0
	CaO	—	—	0.5	—	—
	SrO	—	—	0.8	—	—
	La ₂ O ₃	—	—	0.1	—	—
	CeO ₂	—	0.5	—	—	—
ZnO/B ₂ O ₃		0.77	1.1	1.87	2.5	3.05
安定性		△	○	○	○	△
軟化点 (℃)		423	430	427	430	419
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		120	113	108	102	109
耐水性 (%)		1.6	0.2	0.3	0.2	0.3
機械的強度 (MPa)		78	79	80	78	76

表37より明らかなように、ZnOとB₂O₃の重量比が0.77と3.05の場合、ガラス組成物を作製後の熱処理において、ガラス中に結晶が析出しやすくなり、気密性の維持に問題が生じる場合がある。したがって、結晶が析出しにくい安定なガラス組成物を得るためには、ZnOとB₂O₃の重量比を制御して、1.1～2.5とすることが好ましい。

表 3 8 に、 Al_2O_3 と SiO_2 の重量比 (Al_2O_3/SiO_2) を検討するために作製したガラス組成物を示した。No. 323 ~ 325 は実施例、No. 326 および 327 は比較例である。

表 3 8

		実施例			比較例	
No.		323	324	325	326	327
組成 (wt%)	SiO_2	1.6	1.1	2.0	2.4	1.0
	B_2O_3	5.8	5.0	6.8	6.5	6.6
	ZnO	11.8	11.2	9.6	9.5	9.5
	Bi_2O_3	78.7	81.3	78.3	78.9	79.9
	Al_2O_3	—	0.2	1.0	1.8	2.0
	Li_2O	—	—	2.0	—	—
	Na_2O	—	—	—	0.9	1.0
	CaO	1.8	0.4	—	—	—
	SrO	—	0.7	—	—	—
	La_2O_3	—	0.1	0.3	—	—
	Gd_2O_3	0.3	—	—	—	—
Al_2O_3/SiO_2		0.0	0.18	0.5	0.75	2.0
安定性		○	○	○	△	△
軟化点 (°C)		445	422	416	438	440
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}C$)		102	104	115	106	107
耐水性 (%)		0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
機械的強度 (MPa)		88	80	76	81	85

表 3 8 より明らかなように、 Al_2O_3 と SiO_2 の重量比が 0.75 以上の場合、ガラス組成物を作製後の熱処理において、ガラス中に結晶が析出しやすくなり、気密性の維持に問題が生じる場合がある。したがって、結晶が析出しにくい安定なガラス組成物を得るためには、 Al_2O_3 と SiO_2 の重量比を限定することが重要であり、その重量比を 0.5 以下とすることがより好ましい。

表 3 9 に、ビスマス系ガラス組成物の性能を比較するために作製した

鉛を含むガラス組成物の比較例 328～331 を示した。

表 3 9

		比較例			
No.		328	329	330	331
組成 (wt%)	SiO ₂	8.4	2.0	4.2	2.4
	B ₂ O ₃	7.9	10.7	15.0	7.6
	ZnO	1.9	0.5	10.3	8.9
	PbO	80.3	85.2	70.5	78.6
	Al ₂ O ₃	1.5	1.1	—	0.4
	K ₂ O	—	—	—	1.0
	CaO	—	—	—	1.1
	BaO	—	0.5	—	—
安定性		○	○	○	○
軟化点 (℃)		408	396	425	378
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃)		96	100	91	103
耐水性 (%)		0.5	0.7	0.3	1.1
機械的強度 (MPa)		85	76	84	72

表 3 9 より明らかなように、本発明の封着部材を構成するガラス組成物は鉛を含有しなくても、軟化点が 450℃ 以下であった。さらに、鉛を含むガラス組成物と同等の機械的強度を有しながら、耐水性にも優れたものであることがわかった。

本発明のガラス組成物の組成割合を調整することによって、所望の PDP 用封着部材を得ることができた。

実施例 6

実施例 5 で作製したガラス組成物を用いた封着部材 16 により、前面板 1 と背面板 8 を封着し、あるいは通気孔 17 とガラス管 18 を封着して、PDP を作製した。封着工程以外の製造方法は、本実施の形態で説

明した方法と同様である。

ガラス組成物の粉末と低膨張セラミックスフィラーを所定の重量比で混合し、ニトロセルロースと酢酸イソアミルを加えて、ペーストを作製した。こうして得られたガラス組成物を含むペーストを背面板 8 の封着部 15 にインジェクション法により塗布し、350℃で仮焼成を行った。次に、前面板 1 と背面板 8 を重ね合わせ、背面板 8 に設けた通気孔 17 の位置にガラス管 18 を配置し、インジェクション法によりガラス組成物を含むペーストを塗布した。これを所定の焼成温度で30分間焼成することにより封着を行った。焼成温度は、それぞれに使用したガラス組成物の軟化点より50℃高い温度とした。

表40は、本発明の実施例である封着ガラス（No. A、B、C、D）と、比較例の封着部材（No. E）について示したものであり、それぞれの封着部材に使用したガラス組成物と、コーディエライトまたはジルコンからなる低膨張セラミックスフィラーとの構成比、封着部材の熱膨張係数および焼成温度を示している。

なお、封着の対象となる前面板 1 および背面板 8 のガラスパネルと封着部材 16 との間には、封着後それぞれの熱膨張差により応力歪みが生じる。破壊などの損傷に至らないように応力歪みを小さくするには、封着部材 16 の熱膨張係数を $60 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C} \sim 80 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

表 4 0

	実施例				比較例
N o .	A	B	C	D	E
ガラス組成物 N o .	203	220	244	324	329
封着部材構成比 (w t %)	—	—	—	—	—
ガラス組成物	60	60	55	50	55
コーディエライト	40	—	45	—	45
ジルコン	—	40	—	50	—
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	72	71	68	69	68
焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$)	460	491	480	472	446

封着後の結果、本実施例のいずれの封着部材 1 6 においても、比較例と同様に前面板 1 と背面板 8 を良好に封着し、必要な気密性を有し、その結果、点灯表示可能な P D P を製造することができた。

なお、実施例 5 で説明した低軟化点のガラス組成物は、熱膨張係数がこれらよりはるかに大きい値であるので、低膨張セラミックスフィラーと任意に混合することにより所望の熱膨張係数を有する封着部材を得ることができる。この目的のためには、重量比で（低膨張セラミックスフィラー／ガラス組成物）が 0. 0 1 以上となるように混合する必要がある。しかしながら、重量比で（低膨張セラミックスフィラー／ガラス組成物）が 4. 0 を超えると、封着部材のガラス組成物の量が少な過ぎるために、封着そのものが不可能になり、気密性、強度が著しく劣化する。このことから、低膨張セラミックスフィラーとガラス組成物の重量比が 0. 0 1 ～ 4. 0 であることが好ましい。

この低膨張セラミックスフィラーとしては、例えば、コーディエライト、ウィレマイト、フォルステライト、アノーサイト、ジルコン、ムライト、 β -ユークリプタイト、 β -スポジュメン、クリストパライト、

チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、石英ガラス、高融点ガラスなどから選ばれる少なくとも一種を用いるとよい。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、適切な熱膨張係数および機械的強度を有し、さらに、優れた耐水性、低い作業点を得ることができ、鉛を含まないため、環境への負荷も少ないビスマス系ガラス組成物を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. ビスマス系ガラス組成物であって、

SiO_2 を0.5～14重量%、 B_2O_3 を3～15重量%、 ZnO を4～22重量%、 Bi_2O_3 を55～90重量%、および Al_2O_3 を4重量%以下含み、

さらに、A群酸化物を5重量%以下、B群酸化物を12重量%以下、およびC群酸化物を0.1～10重量%含み、

A群酸化物が、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

B群酸化物が、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

C群酸化物が、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種であるビスマス系ガラス組成物。

2. SiO_2 を0.5～12重量%、 B_2O_3 を3～9重量%、 ZnO を4～19重量%、 Bi_2O_3 を55～85重量%、および Al_2O_3 を0.1～4重量%含む請求の範囲第1項に記載のビスマス系ガラス組成物。

3. SiO_2 を1.7～12重量%、 B_2O_3 を3～9重量%、 ZnO を9.5～19重量%、 Bi_2O_3 を62～80重量%、および Al_2O_3 を0.1～4重量%含む請求の範囲第1項に記載のビスマス系ガラス組成物。

4. SiO_2 を1.1～4.5重量%、 B_2O_3 を4～9重量%、 ZnO を9.5～18重量%、および Bi_2O_3 を72～85重量%含む請求の範囲第1項に記載のビスマス系ガラス組成物。

5. A群酸化物を4重量%以下含む請求の範囲第1～4項のいずれかに記載のビスマス系ガラス組成物。

6. A群酸化物が、2重量%以下の Li_2O 、3重量%以下の Na_2O および4重量%以下の K_2O からなる請求の範囲第5項に記載のビスマス系ガラス組成物。

7. B群酸化物を10重量%以下含む請求の範囲第1～3項および5～6項のいずれか1項に記載のビスマス系ガラス組成物。

8. B群酸化物が、5重量%以下の MgO 、6重量%以下の CaO 、8重量%以下の SrO および10重量%以下の BaO からなる請求の範囲第7項に記載のビスマス系ガラス組成物。

9. C群酸化物を0.1～5重量%含む請求の範囲第1～8項のいずれかに記載のビスマス系ガラス組成物。

10. Al_2O_3 を0.1～2重量%含む請求の範囲第4項または5項に記載のビスマス系ガラス組成物。

11. B群酸化物を8重量%以下含む請求の範囲第4、5または10項に記載のビスマス系ガラス組成物。

12. B群酸化物が、2重量%以下の MgO 、0.1～4.5重量%の CaO 、0.1～4.5重量%の SrO および4重量%以下の BaO からなる請求の範囲第11項に記載のビスマス系ガラス組成物。

13. ZnO の B_2O_3 に対する重量比が0.8～2.8である請求の範囲第1～3項および5～9項のいずれか1項に記載のビスマス系ガラス組成物。

14. Al_2O_3 の SiO_2 に対する重量比が0.5以下である請求の範囲第1～13項のいずれかに記載のビスマス系ガラス組成物。

15. ZnO の B_2O_3 に対する重量比が1.1～2.5である請求の範囲第4～5項、10～12項および14項のいずれか1項に記載のビスマ

ス系ガラス組成物。

16. 請求の範囲第1～3項、5～9項および13～14項のいずれか1項に記載のビスマス系ガラス組成物からなる磁気ヘッド用封着部材。

17. 請求の範囲第4～5項、10～12項および14～15項のいずれか1項に記載のビスマス系ガラス組成物からなるプラズマディスプレイパネル用封着部材。

18. さらに、前記ビスマス系ガラス組成物に対し、低膨張セラミックスフィラーを重量比で0.01～4含む請求の範囲第17項に記載のプラズマディスプレイパネル用封着部材。

19. 前記低膨張セラミックスフィラーは、コーディエライト、ウィレマイト、フォルステライト、アノーサイト、ジルコン、ムライト、 β -ユークリプタイト、 β -スポジュメン、クリストバライト、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび石英ガラスよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第18項に記載のプラズマディスプレイパネル用封着部材。

20. 少なくとも一方に巻線溝を設けた一对の磁気コア半体、前記一对の磁気コア半体の磁気ギャップ対向面間に介在する磁気ギャップ材および前記一对の磁気コア半体を接合する請求の範囲第16項に記載の封着部材からなる磁気ヘッド。

21. 少なくとも一方の前記磁気ギャップ対向面に金属磁性膜を有する請求の範囲第20項に記載の磁気ヘッド。

22. 前記一对の磁気コア半体は、それぞれが一对の非磁性基板および前記非磁性基板により挟持される金属磁性膜からなる請求の範囲第20項に記載の磁気ヘッド。

23. 請求の範囲第20～22項のいずれかに記載の磁気ヘッドを備えた、磁気情報記録媒体に対して記録・再生を行う磁気記録再生装置。

24. 対向する前面板および背面板、前記前面板と背面板との間に配設されている表示電極およびアドレス電極、前記アドレス電極を隔離する隔壁、前記表示電極およびアドレス電極それぞれの表面を被覆する誘電体層、ならびに前記前面板および背面板それぞれの周縁部間を接合する請求の範囲第17～19項のいずれかに記載の封着部材からなるプラズマディスプレイパネル。

25. 前記前面板または背面板には通気孔が設けられており、前記通気孔と連通するガラス管および前記通気孔の開口縁部と前記ガラス管の末端とを接合するさらなる前記封着部材を有する請求の範囲第24項に記載のプラズマディスプレイパネル。

補正書の請求の範囲

[2003年7月08日(08.07.03)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲

1、15、16及び17は補正された；出願当初の請求の範囲14は取り下げられた；

他の請求の範囲は変更なし。(4頁)]

1. (補正後) ビスマス系ガラス組成物であって、

SiO_2 を0.5～14重量%、 B_2O_3 を3～15重量%、 ZnO を4～22重量%、 Bi_2O_3 を55～90重量%、および Al_2O_3 を4重量%以下含み、

さらに、A群酸化物を5重量%以下、B群酸化物を12重量%以下、およびC群酸化物を0.1～10重量%含み、

A群酸化物が、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

B群酸化物が、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

C群酸化物が、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、

Al_2O_3 の SiO_2 に対する重量比が0.5以下であるビスマス系ガラス組成物。

2. SiO_2 を0.5～12重量%、 B_2O_3 を3～9重量%、 ZnO を4～19重量%、 Bi_2O_3 を55～85重量%、および Al_2O_3 を0.1～4重量%含む請求の範囲第1項に記載のビスマス系ガラス組成物。

3. SiO_2 を1.7～12重量%、 B_2O_3 を3～9重量%、 ZnO を9.5～19重量%、 Bi_2O_3 を62～80重量%、および Al_2O_3 を0.1～4重量%含む請求の範囲第1項に記載のビスマス系ガラス組成物。

4. SiO_2 を1.1～4.5重量%、 B_2O_3 を4～9重量%、 ZnO を

9. 5～18重量%、および Bi_2O_3 を72～85重量%含む請求の範囲第1項に記載のビスマス系ガラス組成物。

5. A群酸化物を4重量%以下含む請求の範囲第1～4項のいずれかに記載のビスマス系ガラス組成物。

6. A群酸化物が、2重量%以下の Li_2O 、3重量%以下の Na_2O および4重量%以下の K_2O からなる請求の範囲第5項に記載のビスマス系ガラス組成物。

7. B群酸化物を10重量%以下含む請求の範囲第1～3項および5～6項のいずれか1項に記載のビスマス系ガラス組成物。

8. B群酸化物が、5重量%以下の MgO 、6重量%以下の CaO 、8重量%以下の SrO および10重量%以下の BaO からなる請求の範囲第7項に記載のビスマス系ガラス組成物。

9. C群酸化物を0.1～5重量%含む請求の範囲第1～8項のいずれかに記載のビスマス系ガラス組成物。

10. Al_2O_3 を0.1～2重量%含む請求の範囲第4項または5項に記載のビスマス系ガラス組成物。

11. B群酸化物を8重量%以下含む請求の範囲第4、5または10項に記載のビスマス系ガラス組成物。

12. B群酸化物が、2重量%以下の MgO 、0.1～4.5重量%の CaO 、0.1～4.5重量%の SrO および4重量%以下の BaO からなる請求の範囲第11項に記載のビスマス系ガラス組成物。

13. ZnO の B_2O_3 に対する重量比が0.8～2.8である請求の範囲第1～3項および5～9項のいずれか1項に記載のビスマス系ガラス組成物。

14. (削除)

15. (補正後) ZnO の B_2O_3 に対する重量比が1.1～2.5である

請求の範囲第 4 ～ 5 項および 10 ～ 12 項のいずれか 1 項に記載のビスマス系ガラス組成物。

16. (補正後) 請求の範囲第 1 ～ 3 項、5 ～ 9 項および 13 項のいずれか 1 項に記載のビスマス系ガラス組成物からなる磁気ヘッド用封着部材。

17. (補正後) 請求の範囲第 4 ～ 5 項、10 ～ 12 項および 15 項のいずれか 1 項に記載のビスマス系ガラス組成物からなるプラズマディスプレイパネル用封着部材。

18. さらに、前記ビスマス系ガラス組成物に対し、低膨張セラミックスフィラーを重量比で 0.01 ～ 4 含む請求の範囲第 17 項に記載のプラズマディスプレイパネル用封着部材。

19. 前記低膨張セラミックスフィラーは、コーディエライト、ウィレマイト、フォルステライト、アノーサイト、ジルコン、ムライト、 β -ユークリプタイト、 β -スポジュメン、クリストバライト、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび石英ガラスよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求の範囲第 18 項に記載のプラズマディスプレイパネル用封着部材。

20. 少なくとも一方に巻線溝を設けた一对の磁気コア半体、前記一对の磁気コア半体の磁気ギャップ対向面間に介在する磁気ギャップ材および前記一对の磁気コア半体を接合する請求の範囲第 16 項に記載の封着部材からなる磁気ヘッド。

21. 少なくとも一方の前記磁気ギャップ対向面に金属磁性膜を有する請求の範囲第 20 項に記載の磁気ヘッド。

22. 前記一对の磁気コア半体は、それぞれが一对の非磁性基板および前記非磁性基板により挟持される金属磁性膜からなる請求の範囲第 20 項に記載の磁気ヘッド。

23. 請求の範囲第20～22項のいずれかに記載の磁気ヘッドを備えた、磁気情報記録媒体に対して記録・再生を行う磁気記録再生装置。

24. 対向する前面板および背面板、前記前面板と背面板との間に配設されている表示電極およびアドレス電極、前記アドレス電極を隔離する隔壁、前記表示電極およびアドレス電極それぞれの表面を被覆する誘電体層、ならびに前記前面板および背面板それぞれの周縁部間を接合する請求の範囲第17～19項のいずれかに記載の封着部材からなるプラズマディスプレイパネル。

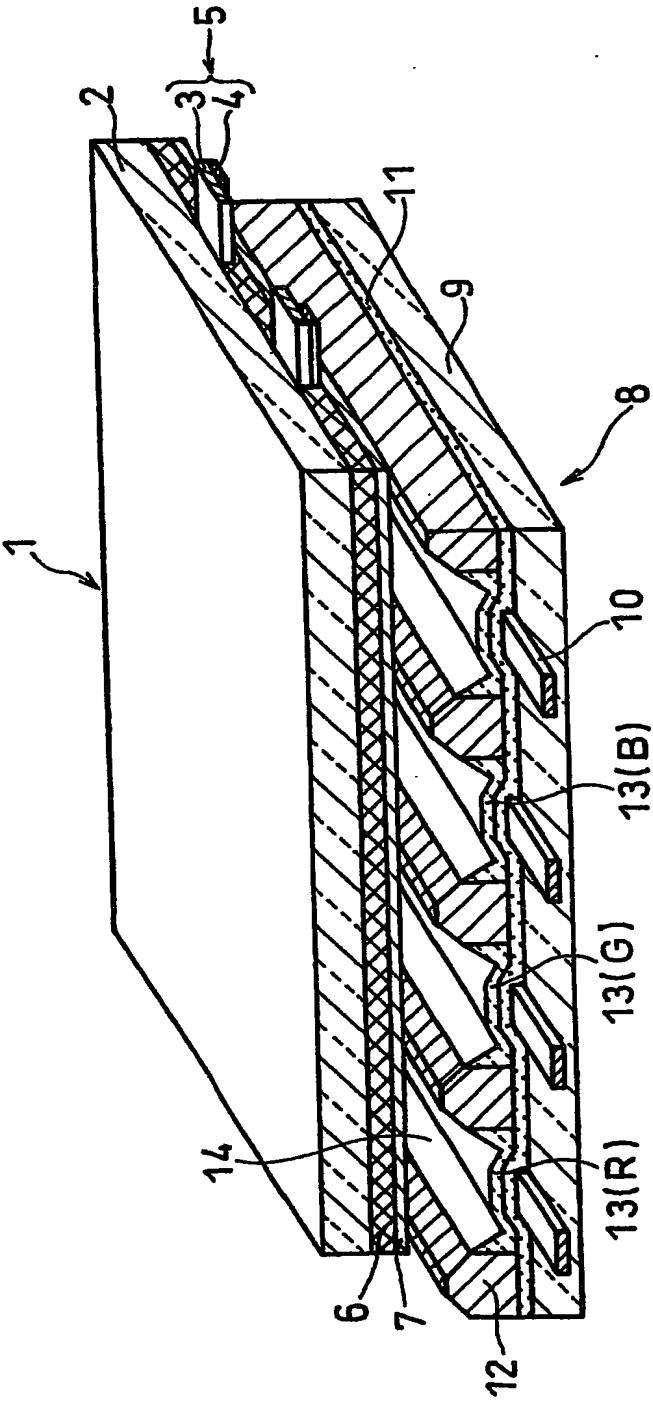
25. 前記前面板または背面板には通気孔が設けられており、前記通気孔と連通するガラス管および前記通気孔の開口縁部と前記ガラス管の末端とを接合するさらなる前記封着部材を有する請求の範囲第24項に記載のプラズマディスプレイパネル。

P C T 1 9 条 (1) の規定に基づく説明書

請求の範囲第1項において、「C群酸化物が、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種である」を「C群酸化物が、 Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Pr_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Lu_2O_3 よりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 Al_2O_3 の SiO_2 に対する重量比が0.5以下である」に補正することにより、第1項に第14項の限定を追加した。第14項は削除した。

また、第15項、16項および17項において、第14項の引用を削除した。

FIG. 1



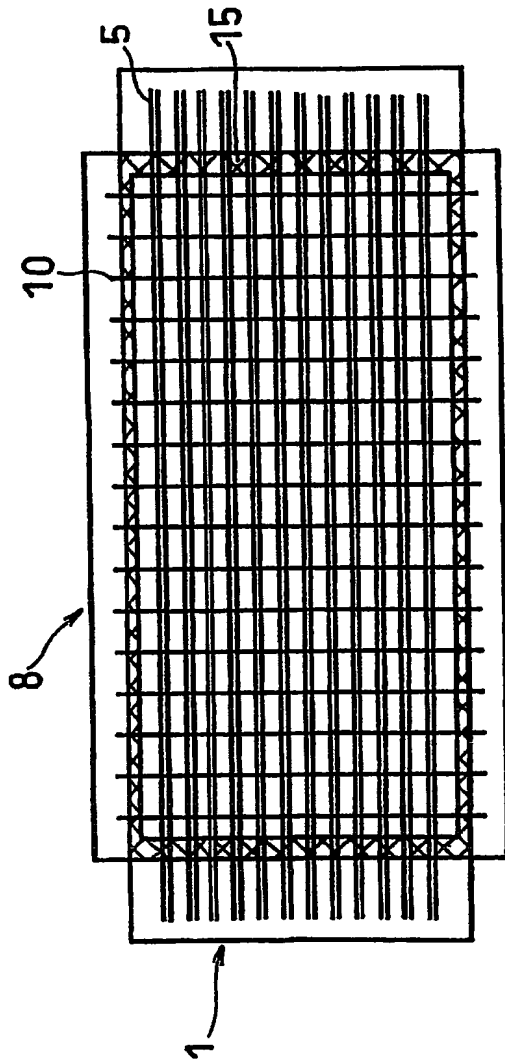


FIG. 2

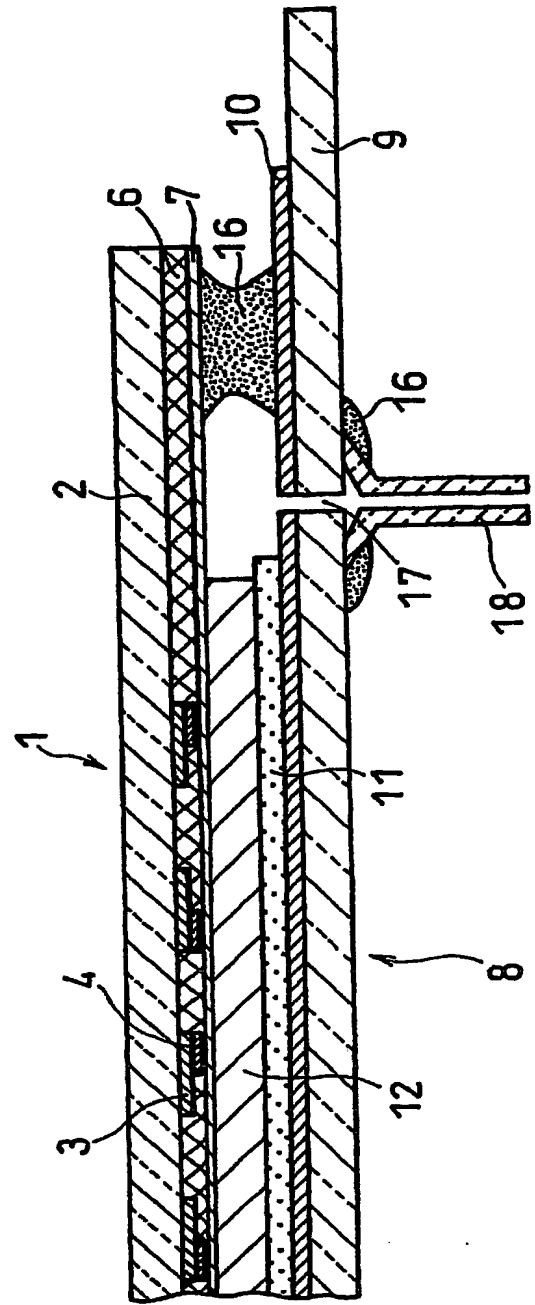


FIG. 3

FIG. 4

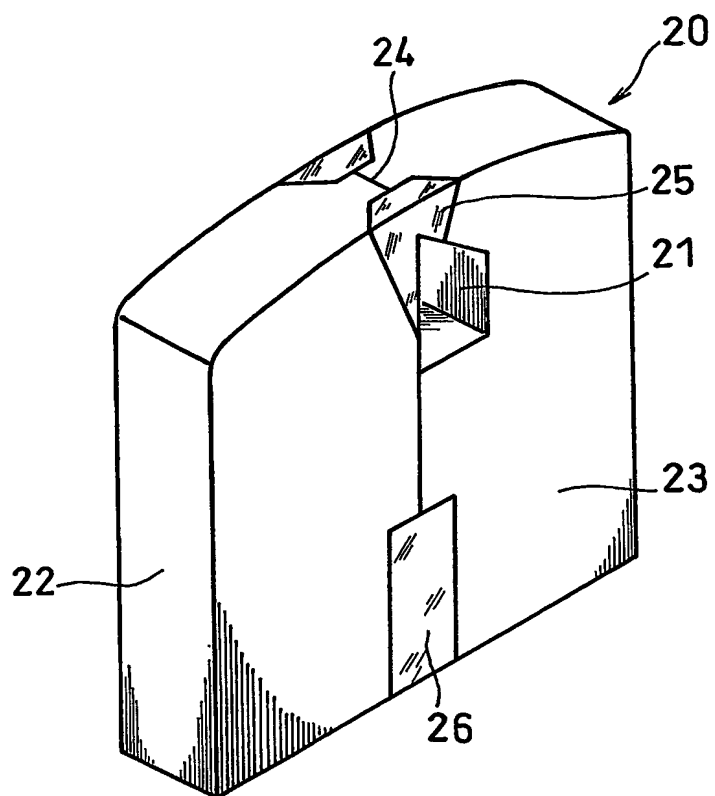


FIG. 5

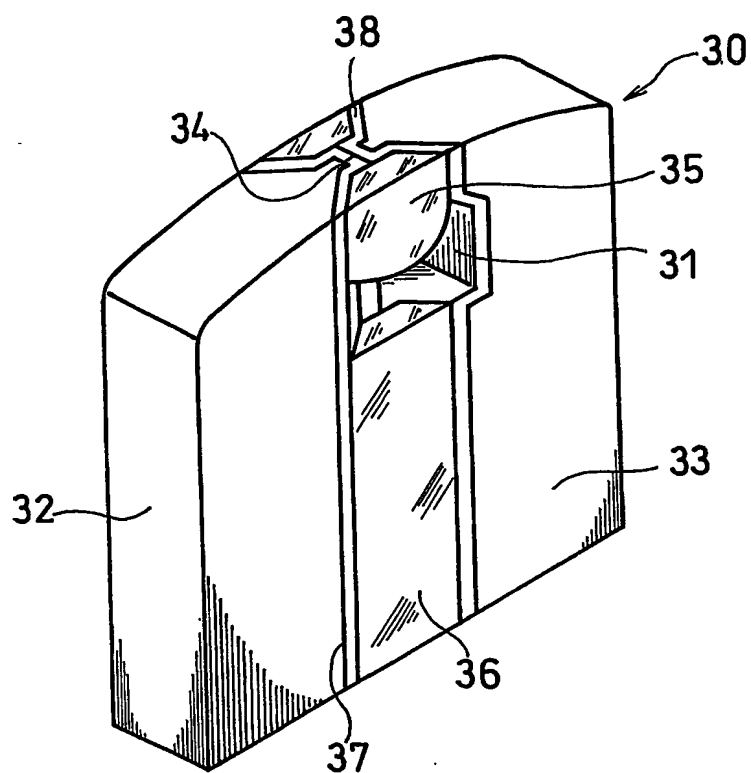


FIG. 6

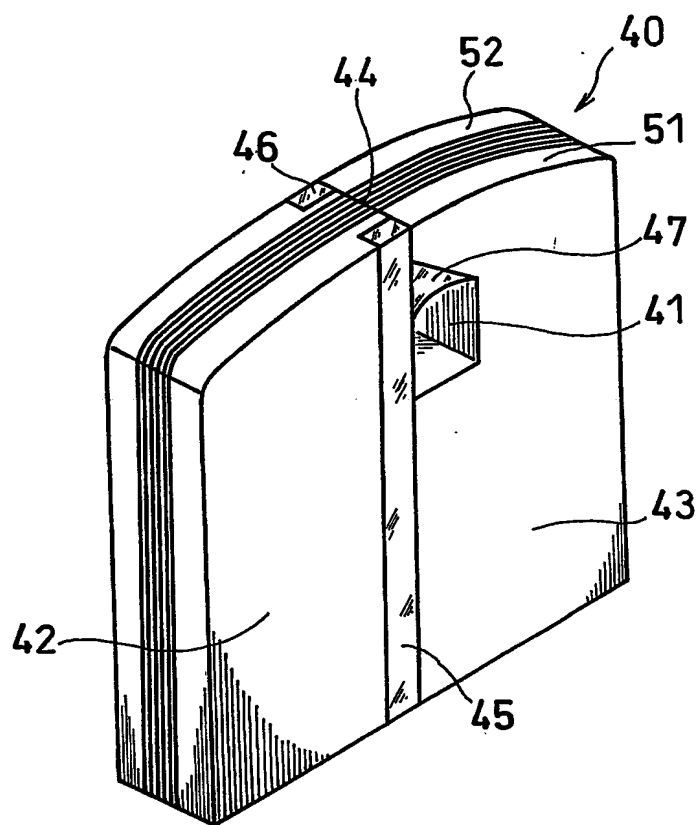


FIG. 7

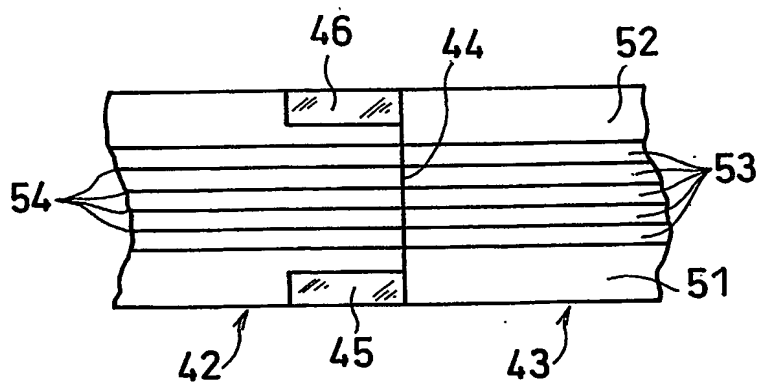


FIG. 8

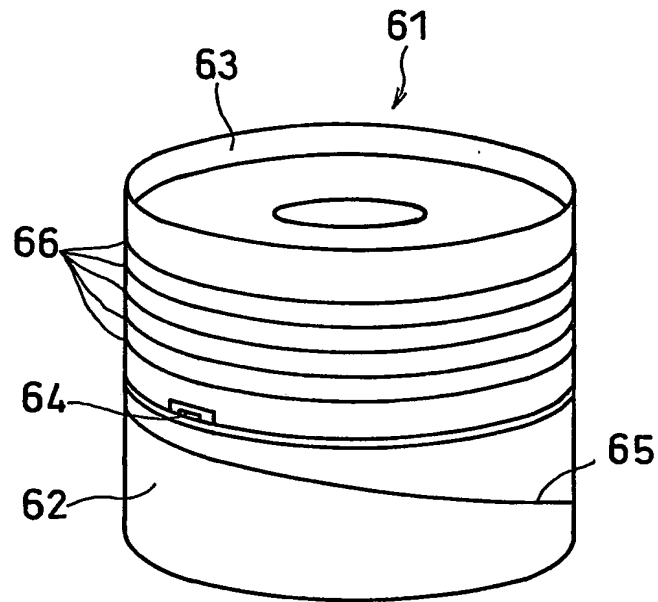
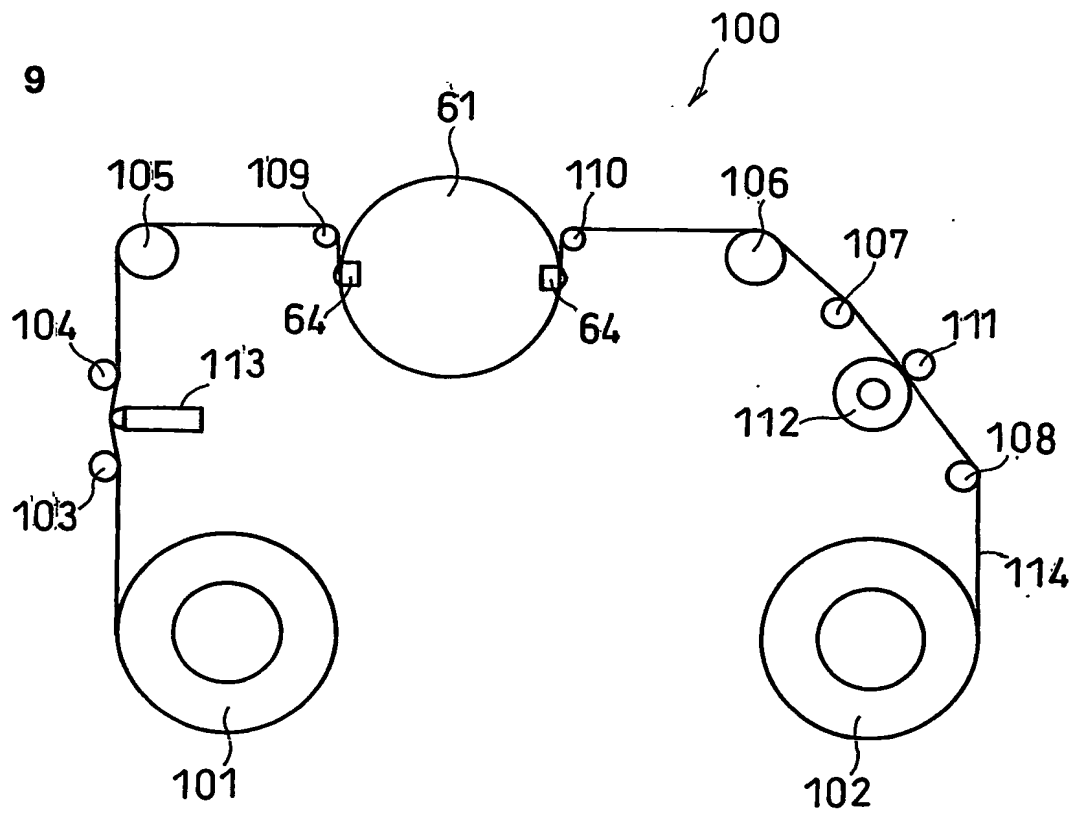


FIG. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C03C3/068

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C03C1/00-14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6255239 B1 (CERDEC CORP.), 03 July, 2001 (03.07.01), Full text	1, 2, 5-12, 17-19, 24, 25
Y	& JP 2000-211942 A Full text	16, 20-23
A	& EP 1006088 A1	3, 4, 13-15
X	US 5733828 A (ASAHI GLASS CO., Ltd.), 31 March, 1998 (31.03.98), Full text	1, 2, 5-9, 11-12, 17-19, 24, 25
Y	& JP 10-139478 A	16, 20-23
A	Full text	3, 4, 10, 13-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
09 May, 2003 (09.05.03)

Date of mailing of the international search report
27 May, 2003 (27.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-326101 A (Hitachi, Ltd.), 16 December, 1997 (16.12.97), Full text (Family: none)	16, 20-23
E,X E,Y	JP 2003-95697 A (Nippon Yamamura Garasu Kabushiki Kaisha), 03 April, 2003 (03.04.03), Full text (Family: none)	1-12 16-25

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C03C 3/068

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C03C 1/00-14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
INTERGLAD

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6255239 B1 (CERDEC CORPORATI ON) 2001. 07. 03, 全文 & JP2000-2119 42 A, 全文 & EP 1006088 A1	1, 2, 5-12, 17-19, 24, 25
Y		16, 20-23
A		3, 4, 13-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 09. 05. 03

国際調査報告の発送日 27.05.03

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
深草 祐一



4 T 3 2 3 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5733828 A (ASAHI GLASS COMPA NY Ltd.) 1998. 03. 31, 全文 & JP10-1 39478 A, 全文	1, 2, 5-9, 11-12, 17-19, 24, 25
Y		16, 20-23
A		3, 4, 10, 13-15
Y	JP9-326101, A (株式会社日立製作所) 1997. 1 2. 16, 全文 (ファミリーなし)	16, 20-23
EX	JP 2003-95697, A (日本山村硝子株式会社) 2003. 04. 03, 全文 (ファミリーなし)	1-12
EY		16-25